

ROO Heide
Mühlacker 144
93053 Regensburg

H
R

ANORGANISCH-CHEMISCHE VERSUCHE

IM RAHMEN DER ALLGEMEINEN CHEMIE

Henri Brunner und Joachim Wachter

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Regensburg

1990

UBR069032283101



001

00/VC 5400 B897(.36)

L

Univ.-Bibliothek Regensburg

 S

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

Organisation des Praktikums	1
Laboratoriumsordnung	3
Allgemeine Sicherheitsratschläge und Ratschläge zur Entsorgung von Gefahrstoffen	8
I. Einführung. Inventur. Bedienung der Analysenwaage	10
II. Temperaturzonen des Bunsenbrenners. Glasbearbeitung	16
III. Bedienung, Eichung und Genauigkeit der Meßgeräte zum Abmessen von Flüssigkeitsvolumina	24
IV. Gemisch und Verbindung. Bestimmung der Äquivalentmasse eines unbekannten Metalls	30
V. Flammenphotometrische Bestimmung von Alkalimetallen	35
VI. Chemische Bindung und makroskopische Eigenschaften. Flammenfärbung, Linienspektren der Atome	40
VII. Löslichkeit und Kristallzüchtung. Löslichkeitsprodukt und Reinigung durch Ausfällen. Vorbereitung der qualitativen Analyse einer Lösung unbekannter Zusammensetzung	47
VIII. Papierchromatographie	54
IX. Herstellung von Salzsäure- und Natronlauge-lösungen bekannten Titors	61
X. Säure-Base-Titration einer starken und einer schwachen Säure mit verschiedenen Indikatoren. Verdrängungstitration von Salzen	65
XI. Bestimmung des pK_S -Wertes einer unbekannten schwachen Säure. Herstellung und Titration einer Pufferlösung	71
XII. Quantitative Bestimmung von Stickstoff in Nitrat	78
XIII. Quantitative Bestimmung von Chlorid durch Gravimetrie und durch Fällungstitration nach Mohr	82

XIV.	Quantitative Bestimmung von Schwefel in Sulfat. Mischkristallbildung	89
XV.	Ionenaustauscher. Spannungsreihe der Halogene Qualitative Analyse von Br^- und I^-	93
XVI.	Quantitative Bestimmung von Blei und Quecksilber	100
XVII.	Trennung und quantitative Bestimmung von Blei und Quecksilber	102
XVIII.	Elektrogravimetrische Cu-Bestimmung. Chromatometrische Eisentitration	104
XIX.	Iodometrie. Quantitative Bestimmung von $\text{As}(\text{V})$ und $\text{Cu}(\text{II})$	109
XX.	Die Landolt-Reaktion (Iodat-Sulfit-Reaktion). Herstellung einer etwa 0.1 N KMnO_4 -Lösung	114
XXI.	Herstellung einer eingestellten KMnO_4 -Lösung. Manganometrische Bestimmung von Ca^{2+} .	118
XXII.	Trennung und Bestimmung von Eisen und Chrom	123
XXIII.	Komplexometrie. Bestimmung der Wasserhärte	126
XXIV.	Manganometrische Bestimmung von $\text{Mn}(\text{II})$. Bromatometrische Bestimmung von $\text{Sb}(\text{III})$	131
XXV.	Kolorimetrische Analyse	135
XXVI.	Gravimetrische Bestimmung von Ni^{2+} mit Diacetyldioxim. Vergleichende Versuche zur Komplexstabilität	138
XXVII.	Quantitative Cu/Ni-Bestimmung durch Elektrolyse. Qualitative Versuche zum Redoxbegriff	142
XXVIII.	Darstellung eines einfachen Präparats	147
XXIX.	Hochtemperaturpräparate. Metalledarstellung. Darstellung von Eisen(III)-chlorid	154
XXX.	Rückgabe des Arbeitsplatzes	161

Organisation des Praktikums

Die vorliegende Praktikumsanleitung enthält die Beschreibungen von 30 anorganisch-chemischen Versuchen, die im Rahmen des Praktikums "Allgemeine Chemie" durchgeführt werden. Für jeden Versuch steht ein Praktikumsnachmittag zur Verfügung.

Das Praktikum ist kursmäßig organisiert. Es beginnt für Studenten der Studienrichtung Chemie (Diplom) im November, kurz nach Anfang des Wintersemesters. Termin und Ort der Vorbesprechung werden in der Vorlesung "Allgemeine Chemie" bzw. durch Aushang bekanntgegeben. In der Vorbesprechung wird ein Zeitplan ausgegeben, aus dem die Reihenfolge der Versuche zu ersehen ist. Der Zeitplan enthält auch Angaben über die zur Verfügung stehenden Nachholmöglichkeiten.

Die kursmäßige Organisation des Praktikums erfordert, daß jeder Student die Versuchsanleitung genau durchgearbeitet hat, wenn er zum Praktikum erscheint. Die Zeit eines Praktikumsnachmittags reicht für die Durchführung des Versuchs aus, nicht jedoch für das Studium der Versuchsanleitung. Die genaue Kenntnis der Versuchsbeschreibung ist aus Sicherheitsgründen zwingend erforderlich, um eine Gefährdung von Personen und Beschädigung von Geräten zu vermeiden.

Jeder Praktikumsnachmittag beginnt um 13.00 Uhr mit einer Einführung von etwa 30 Minuten durch den Assistenten. Stellt der Assistent dabei fest, daß Praktikums Teilnehmer unvorbereitet sind, so ist er gehalten, die Betreffenden vom anschließenden Praktikumsversuch auszuschließen.

Nach Durchführung der Versuche werden die Ergebnisse der qualitativen oder quantitativen Analysen in eine aufliegende Liste eingetragen. Die korrigierten Listen, aus denen ersehen werden kann, ob die Aufgabe richtig ausgeführt wurde oder ob sie wiederholt werden muß, werden ab 10.00 Uhr des nächsten Vormittags an den Labortüren ausgehängt. Falsche Analysen müssen am ersten zur Verfügung stehenden Nachholtag wiederholt werden. Diese Regelung ist aus organisatorischen Gründen notwendig.

Für manche Versuche sind vom Praktikumpersonal vor Versuchsbeginn für jeden Studenten Maßlösungen vorzubereiten. Zur Entgegennahme dieser Lösungen gehören zur Ausrüstung jedes Arbeitsplatzes 4 100-ml- und 2 250-ml-Meßkolben, die mit der jeweiligen Platznummer gekennzeichnet sind. Diese Meßkolben sind am Ende jedes Praktikumsnachmittags in sauberem Zustand auf der Ablage über dem Labortisch bereitzustellen. Eine Ausgabe der benötigten Substanzen zu Beginn des Praktikumsnachmittags würde zu großen Zeitverlusten führen und ist nicht möglich.

Alle Versuche ab III werden im Testatheft sorgfältig ausgewertet. Der Assistent testiert jeden richtig durchgeführten und ausgewerteten Versuch im Testatheft. Der Schein für die erfolgreiche Teilnahme an den Lehrveranstaltungen "Allgemeine Chemie" wird nur ausgegeben, wenn alle vorgesehenen Versuche richtig ausgeführt worden sind, vom Assistenten testiert sind und wenn alle schriftlichen Klausuren über Praktikum, Seminar zum Praktikum und Vorlesung im Rahmen der "Allgemeinen Chemie" bestanden sind.

Jeder Student übernimmt zu Semesterbeginn einen voll eingerichteten, abschließbaren Laborplatz. Eine Liste im Arbeitsplatz enthält eine Aufstellung aller vorhandenen Geräte. Am Ende des Semesters wird der Platz zurückgegeben. Alle fehlenden bzw. zerbrochenen Geräte sind zu ersetzen. Um einen reibungslosen Ablauf des Praktikums zu gewährleisten, ist sofort beim Assistenten und dem Praktikumpersonal zu melden, wenn Geräte schadhaft oder unbrauchbar geworden sind. Jeder Student muß den öffentlich-rechtlichen Vertrag mit dem Freistaat Bayern unterschreiben, der ihn zu Schadensersatz und zur Bezahlung des den Normverbrauch an Chemikalien und Verbrauchsmaterial überschreitenden Betrags verpflichtet.

Laboratoriumsordnung

für die

Naturwissenschaftliche

Fakultät IV

Chemie und Pharmazie

1. Zweckbestimmung

Die Laboratoriumsordnung ist Bestandteil der Hausordnung für die Gebäude Chemie/Pharmazie der Universität Regensburg; sie dient der Aufrechterhaltung von Sicherheit und Ordnung in den Laboratorien.

Alle Bediensteten und Studierenden sind verpflichtet, sich dieser Ordnung entsprechend zu verhalten.

2. Allgemeines Verhalten in Laboratorien

2.1 Das Rauchen in Laboratorien ist grundsätzlich verboten, ebenso das Essen und Trinken an Labortischen.

2.2 Der Aufenthalt von Studierenden in den Praktikumsräumen ist nur zu den vom Praktikumsleiter festgesetzten Öffnungszeiten erlaubt.

2.3 Studierende und Bedienstete dürfen nur Arbeiten durchführen, die den ihnen gegebenen Anweisungen entsprechen. Anordnungen der Praktikumsleiter und der Leiter der wissenschaftlichen Einrichtungen sind zu befolgen.

2.4 Bei der Durchführung gefährlicher Arbeiten sind in der Nähe beschäftigte Personen über die Gefahr und geeignete Vorsichtsmaßnahmen zu informieren.

2.5 Gefahrenquellen, insbesondere Wasserlachen oder Ölfilme auf

den Fußböden sind sofort zu beseitigen, die Lauf- Fluchtwege sind von Hindernissen freizuhalten. Sicherheitsbeeinträchtigende Mängel an Bau und Ausrüstung sind an die zuständige Stelle zu melden.

3. Sicherheitseinrichtungen und Schutzausrüstung

3.1 Alle Beschäftigten haben sich über die Standorte der Sicherheitseinrichtungen zu unterrichten und sich mit deren Funktion vertraut zu machen.

3.2 Alle in Laboratorien anwesenden Personen müssen ständig eine Schutzbrille mit Seitenschutz tragen.

4. Umgang mit Chemikalien

4.1 Am Arbeitsplatz bevorratete Chemikalien müssen geordnet und übersichtlich aufgestellt sein und auf die unbedingt notwendige Menge beschränkt werden. Behältnisse müssen mit einer eindeutigen Bezeichnung des darin enthaltenen Stoffes und soweit es sich um einen Gefahrstoff handelt mit den entsprechenden Gefahrensymbolen und -bezeichnungen versehen sein. Giftige und sehr giftige Stoffe dürfen Unbefugten nicht zugänglich sein. Keinesfalls dürfen Chemikalien in handelsüblichen Lebensmittelverpackungen oder Getränkeflaschen aufbewahrt werden.

4.2 Beim Umfüllen und Transportieren von Chemikalien sind Maßnahmen gegen Verschütten zu treffen. Unter keinen Umständen dürfen Chemikalien mit dem Mund angesaugt werden. Hautkontakt mit Chemikalien ist grundsätzlich zu vermeiden. Verschüttete Flüssigkeiten werden mit Adsorptionsgranulat aufgenommen, das anschließend aufgekehrt, verpackt und zum Sondermüll gegeben wird.

4.3 Selbstentzündliche Stoffe sind getrennt von brennbarem Material zu lagern. Chemikalien, die gesundheitsschädliche Gase oder Dämpfe abgeben können, müssen im Abzug aufbewahrt werden.

4.4 Im Hause verfügbare Chemikalien einschließlich der hergestellten Produkte sind ausschließlich für Forschung und Lehre bestimmt. Sie dürfen nicht zu anderweitigen Zwecken außer Haus gebracht werden.

5. Durchführung von Experimenten

- 5.1 Sicherheitshinweise in den Arbeitsvorschriften sind unbedingt zu befolgen. Wissenschaftlich arbeitende Personen sind entsprechend ihrer Selbständigkeit verpflichtet, die Gefährlichkeit der verwendeten Arbeitsstoffe und -methoden selbst zu ermitteln oder abzuschätzen und geeignete Vorsichtsmaßnahmen vorzusehen. Dies gilt besonders bei Delegation von Arbeiten an Andere.
- 5.2 Schadhafte Material darf nicht verwendet werden; besonders ist auf den einwandfreien Zustand elektrischer Geräte zu achten.
- 5.3 Brennbare Flüssigkeiten dürfen nicht in offenen Gefäßen erhitzt werden. Versuche, bei denen feuergefährliche Stoffe erhitzt werden, müssen ständig überwacht werden oder mit besonderer Sorgfalt in den Nachträumen durchgeführt werden.
- 5.4 Das Austreten giftiger Dämpfe oder Gase in die Atemluft am Arbeitsplatz ist zu vermeiden. Deshalb müssen Versuche, bei denen diese Gefahr besteht, im Abzug durchgeführt werden, wobei das Entweichen größerer Mengen giftiger Gase in die Digestorienabluft durch Absorption in geeigneten Reagenslösungen zu verhindern ist.

6. Abfallbeseitigung

- 6.1 In die Ausgüsse dürfen unter starker Verdünnung nur wasserlösliche Stoffe gegeben werden, die nicht nach der Gefahrstoffverordnung als reizend, mindergiftig, giftig oder sehr giftig kennzeichnungspflichtig sind. Alle anderen chemischen Abfälle werden in Spezialbehältern zum Abtransport als Sondermüll gesammelt, feste Rückstände einzeln verpackt. Die Einzelheiten werden durch Aushang in den Labors geregelt. Ist ein Sondermüllsammelbehälter nicht mehr aufnahmefähig, so hat der Benutzer den umgehenden Ersatz zu veranlassen.
- 6.2 Hochreaktive und stark toxische Stoffe müssen vor dem Zuschlag zum Sondermüll chemisch inaktiviert werden.
- 6.3 Feuergefährliche Lösemittelreste und selbstentzündliche Stoffe dürfen nicht in die Abfallkübel gelangen.

6.4 Das Abstellen von Chemikalienresten auf den Fluchtbalkonen und vorgelagerten Dachterrassen ist verboten.

7. Sauberkeit und Sparsamkeit

7.1 Labormöblierung und -ausrüstung sind pfleglich zu behandeln und stets in sauberem Zustand zu halten.

7.2 Der unnötige Verbrauch von Materialien, Strom, Gas und Wasser ist zu vermeiden.

7.3 Zum Schutz des Reinigungspersonals müssen verschüttete Chemikalien sofort beseitigt werden

8. Verhalten bei Gefahr, Erste Hilfe

8.1 Bei Ausbruch giftiger oder brennbarer Gase bzw. Dämpfe in die Atemluft sowie nach dem Verschütten größerer Mengen giftiger oder leicht brennbarer Flüssigkeiten sind sofort alle Anwesenden zum Verlassen des Gefahrenbereiches aufzufordern. Dieser darf erst nach Abschalten der Medienleitungen und erforderlichenfalls mit Schutzausrüstung wieder betreten werden.

8.2 Bei Ausbruch eines Brandes ist sofort der unmittelbare Gefahrenbereich zu verlassen. Sofern das Feuer mit den vorhandenen Mitteln ohne eigene Gefahr nicht gelöscht werden kann, muß die Feuerwehr durch Betätigen des Druckknopfmelders alarmiert werden. Bis zum Eintreffen der Feuerwehr ist ein weiteres Ausbreiten des Brandes nach Möglichkeit zu verhindern.

8.3 Die Bergung von Verletzten oder Eingeschlossenen aus Gefahrenbereichen hat Vorrang vor allen anderen Maßnahmen. Rettungsaktionen müssen jedoch mit Umsicht und unter Verwendung der gebotenen Schutzausrüstung durchgeführt werden. In einem solchen Fall ist vorsorglich der Notarzt zu alarmieren (T e l . 1 9 2 2 2) und die Technische Zentrale der Universität zu verständigen, die unter (T e l . 3 3 3 3) zu jeder Zeit und auch von Hausapparaten erreichbar ist. Im Notfall können Rettungseinrichtungen von dort aus alarmiert werden.

8.4 Verletzten ist umgehend Erste Hilfe zu leisten. In allen Laborbereichen befindet sich eine Liste der aktuellen Notrufnummern und das Verzeichnis der Ersthelfer.

9. Schlußbemerkung

9.1 Es sind weiterhin die Bestimmungen der "Richtlinien für Laboratorien" (GUV 16.17 der Gesetzlichen Unfallversicherungsträger) in Verbindung mit den dort zitierten Gesetzen, Verordnungen, Vorschriften und Richtlinien einzuhalten. Auf die besonderen Vorschriften zum Umgang mit verdichteten oder verflüssigten Gasen, Druck- und Vakuumapparaturen wird hingewiesen.

9.2 In einzelnen Bereichen der Institute und Betriebseinheiten der Fakultät für Chemie und Pharmazie können den Erfordernissen entsprechend Ergänzungen zu dieser Ordnung erlassen werden.

Die Laboratoriumsordnung, die mit Wirkung vom 01.03.1988 in Kraft tritt, ist gemäß Ziffer IX der Hausordnung für das Gebäude Chemie und Pharmazie Bestandteil der Hausordnung. Sie ersetzt die bisherige Laboratoriumsordnung vom 01.08.1982. Sie bildet zusammen mit der Brandschutzordnung der Universität und den in allen Laborbereichen aushängenden Erste-Hilfe-Tafeln eine Betriebsanweisung nach § 20 der Gefahrstoffverordnung vom 26.08.1986.

Diese Ordnung wird an alle in Laboratorien der Fakultät für Chemie und Pharmazie beschäftigten Personen ausgehändigt und in den einzelnen Bereichen durch mündliche, arbeitsplatzbezogene Unterweisungen ergänzt. Die Kenntnisnahme wird jeweils durch Unterschrift bestätigt.

Allgemeine Sicherheitsratschläge und Ratschläge zur Entsorgung von Gefahrstoffen

Der Umgang mit gefährlichen Chemikalien ist seit 1.10.1986 von der Bundesregierung durch die "Verordnung über gefährliche Stoffe" (Gefahrstoffverordnung, GefStoffV) gesetzlich geregelt. Mit ein Ziel des Chemiestudiums ist es, Sie in dessen Verlauf an die Anforderungen der GefStoffV heranzuführen. Hierzu zählt vor allem der Erwerb guter theoretischer und praktischer Stoffkenntnisse durch den Besuch von Vorlesungen und Praktika. Nachweise über das Beherrschen des sicheren Umgangs mit Gefahrstoffen können sowohl mündlich vom Lehrpersonal (Praktikumsassistenten) als auch schriftlich in den Klausuren abgefragt werden.

Im folgenden werden für das Praktikum Anorganische Chemie relevante Sicherheitsratschläge und Ratschläge zur Entsorgung von Gefahrstoffen gegeben.

Schutzbrillen

Grundsätzlich muß im Laboratorium eine Schutzbrille mit Seitenschutz und möglichst oberer Augenraumabdeckung, wie sie Bestandteil der Platzausrüstung ist, getragen werden. Für Träger von optischen Korrekturbrillen wird die Anschaffung von Überbrillen oder, besser, Schutzbrillen mit optisch korrigierten Gläsern empfohlen.

Peleusball

Das Ansaugen von Flüssigkeiten mit dem Mund ist generell verboten, um jede Gefahr der chemischen Kontaminierung durch toxische oder ätzende Flüssigkeiten auszuschließen. Es läßt sich problemlos mit dem Peleusball durchführen.

Chromschwefelsäure

Chromschwefelsäure wird zum Reinigen der Analysengeräte erst dann eingesetzt, wenn herkömmliche Reinigungsmittel wie Extran nicht mehr wirken. Sie besteht aus in konz. H_2SO_4 gelöstem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Sie verletzt die Haut und zerstört die Kleidung.

Entsorgung

Organische Lösungsmittel, hierzu zählen im Praktikum Anorganische Chemie vor allem Aceton, Ethanol und Toluol, dürfen nicht in den Ausguß gegossen werden. Hierfür, wie auch für die flüssigen Schwermetallabfälle - dies gilt für die Elemente Cr, Ni, Cu, Hg, Pb und As enthaltende Proben - sind entsprechend gekennzeichnete Sondermüllbehälter bereitgestellt. Schwefelkohlenstoff wird auf Grund seines niedrigen Flammpunktes und seiner großen Flüchtigkeit in einem gesonderten Behälter im Abzug gesammelt.

Cyanide

KCN ist sehr giftig und wird nicht nur durch kleine Verletzungen, sondern auch durch die gesunde Haut resorbiert. Mit Säuren bildet sich äußerst giftige, flüchtige Blausäure. Cyanide dürfen daher nur im Abzug und mit Schutzhandschuhen gehandhabt werden. Cyanidhaltige Abfälle werden in einem extra gekennzeichneten Sondermüllbehälter gesammelt.

I. Einführung. Inventur. Bedienung der Analysenwaage

Bevor Sie mit den Versuchen beginnen können, ist es notwendig, daß Sie Ihren Arbeitsplatz und Ihre Arbeitsgeräte kennenlernen und daß Sie über Gefahren im Labor, Sicherheitsbestimmungen und Sicherheitseinrichtungen informiert werden.

Um 13.00 Uhr führen wir Ihnen zunächst im Hörsaal den Film "Sichere Chemiearbeit" vor.

Anschließend werden im Laboratorium folgende Punkte behandelt:

1. Laborordnung und öffentlich-rechtlicher Vertrag

Bitte füllen Sie die vorbereiteten Bögen mit Ihren persönlichen Daten aus, bestätigen Sie durch Unterschrift die Kenntnisnahme der Laborordnung und unterschreiben Sie den öffentlich-rechtlichen Vertrag.

2. Sicherheitseinrichtungen

Ihr Assistent wird Sie dann über mögliche Gefahrenquellen und über die Handhabung der Sicherheitseinrichtungen informieren.

3. Inventur

Als nächstes sollen Sie Ihre Laborplatzausrüstung kennenlernen. Eine Liste enthält die Namen aller Geräte, die Ihnen zur Verfügung stehen. Um Ihnen die Inventur zu erleichtern, finden Sie auf den folgenden Seiten Abbildungen der Ihnen weniger vertrauten Geräte.

4. Praktikumsprotokoll

Für die Protokollierung und Ausarbeitung der Praktikumsversuche benötigen Sie ein kariertes DIN A 4-Heft (Testatheft). Neben diesem Protokollheft ist noch ein kleines kariertes DIN A 6-Heft (Laborjournal) mit festem Einband (passend für Labormanteltasche) erforderlich, um z. B. Ablesungen an Waagen, Schmelzpunkte usw. notieren zu können und für die Ausarbeitung oder spätere Kontrolle zur Verfügung zu haben (Zettel gehen zu leicht verloren!).

Bei den einzelnen Versuchen finden Sie Hinweise zur Protokollführung. Diese Anleitungen sollen Ihnen helfen, wesentliche Punkte für Ihr Praktikumsprotokoll zu erkennen. In späteren Semestern oder bei Ihrer eigenen wissenschaftlichen Arbeit sollten Sie dadurch in der Lage sein, routinemäßig Protokolle zu schreiben, die es Ihnen oder einem anderen Fachmann erlauben, Ihre Versuche in der gleichen Weise wie Sie zu wiederholen. Ein Protokoll ist keine Abschrift der Versuchsvorschrift, die Ihnen gedruckt vorliegt, sondern ein Bericht über Ihren Versuch. Eine übersichtliche Abfassung in Stichworten ist einer ungegliederten Textfassung vorzuziehen.

Aus den erhaltenen Meßwerten berechnen Sie das Ergebnis entsprechend der Anleitung, die bei jeder Versuchsbeschreibung angegeben ist. Das Ergebnis wird in eine aufliegende Liste eingetragen. Ist Ihr Versuchsergebnis innerhalb der Fehlergrenze richtig, so ist der Versuch im Protokollheft auszuwerten. Nach Form und Inhalt gut ausgewertete Versuche werden vom Assistenten testiert. Beachten Sie bitte: Voraussetzung für den Erwerb des Scheins über die erfolgreiche Teilnahme am Praktikum Allgemeine Chemie ist, daß Sie die Testate für alle durchgeführten Versuche (ausgenommen I und II) in Ihrem Protokollheft vorweisen können.

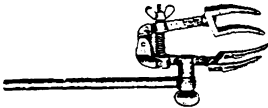
5. Üben Sie nach Einweisung durch den Assistenten die Bedienung der Analysenwaage! Beachten Sie bitte die Bedienungsanleitung genau! Analysenwaagen sind sehr empfindliche und teure Geräte.

Für alle weiteren Fragen steht Ihnen Ihr Assistent zur Verfügung.

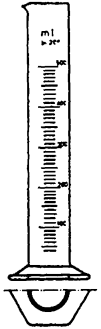
Abbildungen wichtiger Geräte



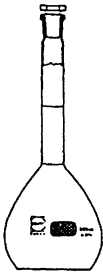
Kreuz-
doppel-
muffe



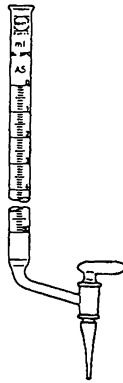
Kühlerklemme



Meßzylinder



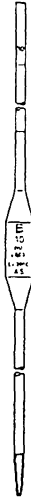
Meßkolben



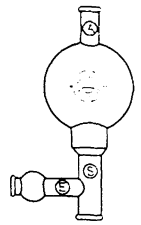
Bürette



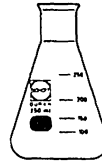
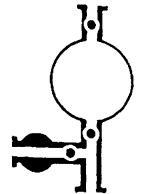
Meßpipette



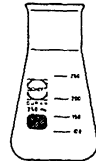
Vollpipette



Peleusball



Erlenmeyerkolben
(Englischhals-)



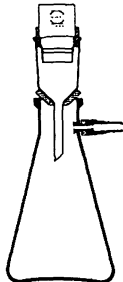
Erlenmeyerkolben
(Weitmund-)



Porzellanfiltertiegel



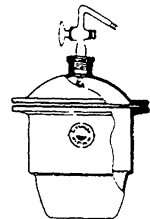
Glasfiltertiegel



Saugflasche mit Filtriervorstoß
u. Glasfiltertiegel



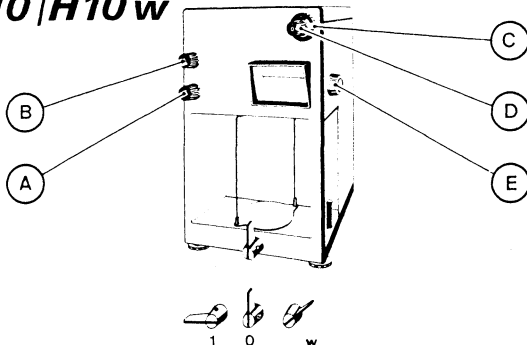
Woulff'sche Flasche



Exsikkator

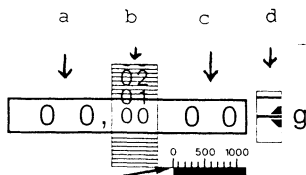
Bedienung der Analysenwaage

Mettler H10 | H10 w



Überprüfen des Nullpunkts

- Knöpfe A, B und E so einstellen, daß auf dem Skalenbild a und c "00" "00" erscheint (siehe Bild unten).
- Trierknopf C und Nullpunktknopf D auf Nullmarkierung am Gehäuse einstellen.
- Leere Waage mit geschlossenen Seitenfenstern entarretieren. Dazu roten Stellhebel nach Entsperren nach vorn ziehen und Arretierhebel langsam in Stellung 1 bringen.
- Optische Anzeige leuchtet grün auf und Skala b schwingt ein.
- Grobeinstellung der Skala c auf Null durch Drehen des Trierknopfes C, falls nötig; Feineinstellung mit Hilfe des Nullpunktknopfes D bis sich die unterste Strich-Markierung in d zwischen der Indexgabel befindet.



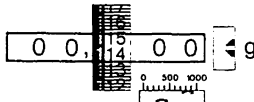
- Waage arretieren. Arretierhebel auf Stellung 0. Roter Stellhebel nach hinten.

Gewichtsbestimmung

- Wägegut in die Waagschalenmitte stellen und Seitenfenster schließen.

1. Vorwägung zur Ermittlung des ungefähren Gewichts

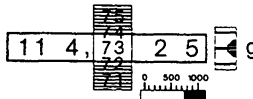
- Arretierhebel auf Stellung W
- Der nun auf der optischen Skala b erscheinende Wert gibt das ungefähre Gewicht in Gramm an (unser Beispiel: etwa 114 g).



- Dieser Wert wird mit Hilfe der Gewichtsschaltknöpfe A und B auf der "Grammskala" a eingestellt.
- Arretierhebel auf Stellung 0 bringen.

2. Hauptwägung zur Ermittlung des genauen Gewichts

- Arretierhebel langsam in Stellung 1 bringen.
- Optische Skala b einschwingen lassen. Schwingt Skala nicht ein, Knopf B um eine Schalteinheit tiefer stellen; zeigt Skala b einen Wert über 100 an, Knopf B um eine Schalteinheit höher stellen.
Skala b zeigt jetzt Zehntel- und Hundertstelgramm an (während bei der Vorwägung das Gewicht in Gramm erschien).
- Knopf E soweit drehen, bis in d ein Teilstrich genau zwischen der Indexgabel liegt. Keine Gewalt anwenden!



- Resultat ablesen: unser Beispiel 114.7325 g
- Waage arretieren. Arretierhebel in Stellung 0. Roter Stellhebel nach hinten.
- Wägegut abnehmen, Seitenfenster schließen.
- Knöpfe A, B und E auf Null stellen.

Zur Schonung der Waage unbedingt beachten:

- Ruhiges und sorgfältiges Arbeiten sind Voraussetzungen für den erfolgreichen Umgang mit den Waagen.
- Drehen an den Gewichtsschaltknöpfen A und B und Auflegen bzw. Abnehmen des Wägegutes nur bei arretierter Waage. Arretierhebel Stellung 0.
- Waage und insbesondere Waagschale nicht verschmutzen.
- Waage stets in sauberem Zustand verlassen.
- Wägung von Chemikalien nur auf Wägeschälchen, Wägeschiffchen, Uhrgläsern und dergleichen.
- Wägung von Chemikalien direkt auf der Waagschale oder auf Papier ist strengstens verboten.
- Abheben des Deckels auf der Waage ist nicht gestattet.
- Höchstbelastung der Analysenwaage 150 g. Keine höheren Lasten auflegen!
- Analysenwaagen dürfen nur für analytische Aufgaben verwendet werden. Alle anderen Wägungen werden auf den Oberschalenwaagen durchgeführt, die in den einzelnen Laboratorien stehen.
- Bei Störungen ist der Assistent zu benachrichtigen.
- Die Waagen sind untereinander nicht voll kompatibel, d.h. ein quantitativer Arbeitsvorgang muß immer auf derselben Waage durchgeführt werden.

Achtung: Beim Verlassen der Waage muß der Arretierhebel auf Null stehen; die seitlichen Fenster müssen geschlossen sein und die Gewichtsschaltknöpfe müssen auf Null stehen.

Mechanische Halbmikrowaagen anderer Fabrikate arbeiten nach dem gleichen Prinzip wie die Mettler H10/H10w. Ihre Bedienung wird vom Assistenten erläutert.

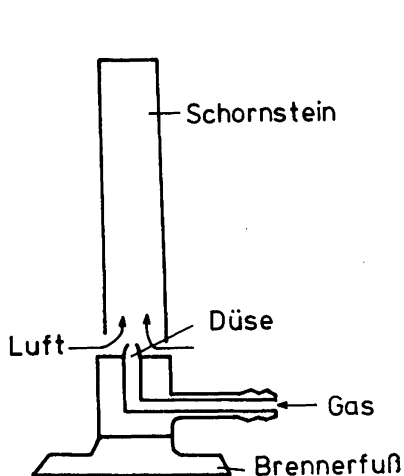
II. Temperaturzonen des Bunsenbrenners. Glasbearbeitung

1. Bunsenbrenner

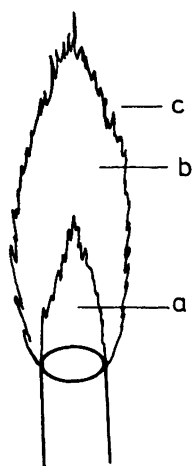
Zur Wärmeerzeugung wird in chemischen Laboratorien neben elektrischen Heizgeräten vor allem die Verbrennung von Erdgas herangezogen.

Die Verbrennung von Erdgas, das aus einem Rohr ausströmt, ergibt - ohne vorherige Zumischung von Luftsauerstoff - eine leuchtende, uneinheitliche Flamme. Das Leuchten der Flamme rührt von Kohlenstoffpartikeln her, die durch thermische Zersetzung der Kohlenwasserstoffe entstanden sind und entsprechend der Flammentemperatur glühen (s. weiter unten).

Die vollständige Verbrennung des Erdgases wird im Bunsenbrenner erreicht (s. Zeichnung). Bei diesem strömt das Gas aus einer Düse in den Schornstein und saugt dabei aus einer seitlich angebrachten regulierbaren Öffnung Primärluft an, die sich im Schornstein mit dem Leuchtgas mischt. Bei Zündung brennt dieses Gemisch am oberen Rand des Schornsteins ab.



Bunsenbrenner



Bunsenbrennerflamme

Zur Inbetriebnahme des Brenners wird das ausströmende Gas bei abgesperrter Primärluft gezündet. Man erhält - wie schon beim Abbrennen des Gases aus einem einfachen Rohr erwähnt - eine leuchtende Flamme. Bei vollgeöffneter Luftklappe entsteht eine nichtleuchtende Flamme, die folgende Strukturierung aufweist:

- a) Innenkegel, bläulich leuchtend (Reduktionszone - das Gas verbrennt unvollständig und enthält somit noch reduzierende Bestandteile),
- b) Außenkegel, nicht leuchtend, in dem die Verbrennung durch die von außen hinzukommende Sekundärluft erfolgt,
- c) Flammensaum (Oxidationszone, Überschuß an Luftsauerstoff).

Die Temperatur im Innenkegel ist mit wenigen Hundert °C am niedrigsten. Im Außenkegel und im Flammensaum oben ist sie viel höher.

Zur vollständigen Verbrennung des Leuchtgases im Bunsenbrenner müssen ca. $\frac{3}{5}$ des Sauerstoffbedarfs durch die Primärluft zugeführt werden. Das Luft-Gas-Gemisch besitzt eine hohe Zündfortpflanzungsgeschwindigkeit, die zum Zurückschlagen der Flamme und zum Abbrennen des Gases über der Düse im Schornstein führt, wenn der Gasdruck nicht groß genug ist, was insbesondere bei zu großer Primärluftzufuhr geschehen kann. In diesem Fall muß der Brenner abgestellt und nach dem Abkühlen mit geringerer Luftzufuhr betrieben werden. Bei zu hohem Gasdruck entfernt sich die Flamme vom Schornsteinrand; sie wird ausgeblasen.

Beim Bunsenbrenner erfolgt die Primärluftregulierung durch eine verstellbare Luftklappe am unteren Ende des Schornsteins.

Beim Teclubrenner, der auch im Praktikum verwendet wird, reguliert man die Luftzufuhr durch Drehen einer Scheibe unter dem Kamin, die auf einem Gewinde sitzt.

Manche Bunsenbrenner enthalten im oder neben dem Schornstein ein enges Gasleitungsrohr. Bei Reduzierung des Gasstroms brennt am Ende dieses Rohres (oberer Rand des Schornsteins) das Erdgas ohne Zufuhr von primärer Luft mit kleiner Flamme ab ("Sparflamme").

Versuchsdurchführung:

1. Bestimmung der Temperaturzonen der Bunsenbrennerflamme

Werden feste, hochschmelzende Stoffe erhitzt, so beginnen sie ab ca. 500°C zu glühen. Man findet folgenden Zusammenhang zwischen Temperatur und Glühfarbe:

Beginnende Rotglut	500°C
Dunkle Rotglut	700°C
Hellrotglut	900°C
Gelbglut	1100°C
Beginnende Weißglut	1300°C
Weißglut	1500°C

Zur groben Abschätzung der Temperaturen der einzelnen Zonen der Bunsenbrennerflamme wird ein Magnesiastäbchen in verschiedene Bereiche der Flamme gehalten. Die nach kurzer Zeit auftretenden Glühfarben werden mit den oben angegebenen Beziehungen verglichen (wichtig zur genauen Farbbestimmung: nicht zu helle Lichteinstrahlung am Ort des Brenners).

Da durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung Energie verloren geht, kann ein Festkörper in der Flamme die Flammentemperatur selbst nicht ganz erreichen.

2. Erzeugung einer Bunsenbrennertochterflamme

Der Innenkegel (a) der Bunsenbrennerflamme enthält noch unverbrauchtes Erdgas. Hält man ein Glasrohr in diesen Innenkegel, so strömt ein Teil des Gases durch das Glasrohr und läßt sich am anderen Ende entzünden. Man erhält eine kleine Tochterflamme.

3. Nachweis von Kohlenstoffpartikeln (Ruß) in der leuchtenden Bunsenbrennerflamme

Man hält in die leuchtende Bunsenbrennerflamme eine kalte Porzellanschale. Nach kurzer Zeit überzieht sie sich mit einer schwarzen Rußschicht.

4. Nachweis einer bestimmten Zündtemperatur des Leuchtgases

Zur Zündung des Erdgases benötigt man eine bestimmte Zündtemperatur. Verhindert man durch Wärmeableitung in einem Bereich des ausströmenden Gases, daß die Zündtemperatur erreicht wird, so brennt das Gas nur in einer bestimmten Zone ab. Zur Wärmeableitung eignet sich gut ein Drahtnetz.

Man führt in eine kleine leuchtende Bunsenflamme ein waagrecht gehaltenes Metalldrahtnetz ein; die Flamme brennt nur noch unterhalb des Netzes, während sie oberhalb wegen der raschen Ableitung der Wärme durch das Metall erst nach einiger Zeit durchschlägt. Umgekehrt läßt sich bei einem in den unentzündeten Bunsenbrenner-Gasstrom gehaltenem Drahtnetz die Flamme oberhalb des Drahtnetzes entzünden, ohne daß der Gasstrom unterhalb des Netzes mitentzündet wird.

Diese Erscheinung wurde bei den Sicherheits-Grubenlampen genutzt, bei denen eine Lichtquelle innerhalb eines Drahtkäfigs brennt. Bei Auftreten eines zündfähigen Luft-Gas-Gemisches kommt es nur im Inneren der Lampe zu kleinen Explosionen, die vor "schlagenden Wetter" warnen.

2. Glasbearbeitung

Neben der Verwendung des Bunsenbrenners als Heizquelle wird die Bunsenbrennerflamme insbesondere zur Bearbeitung niedrigschmelzender, einfacher Laborglasgeräte, z. B. von Glasrohren und Glasstäbchen, eingesetzt. Die für den Laborgebrauch üblichen Glasrohre und Glasstäbe erweichen bei ca. 600°C und werden dann formbar. Das zum Üben ausgeteilte AR-Glas wird bei noch etwas tieferen Temperaturen weich.

1. Schneiden von Glasrohren und Glasstäben

Glasrohre und Glasstäbe bis zu 1 cm Durchmesser schneidet man durch Anritzen (ca. $\frac{1}{5}$ des Umfanges) mit einem Glasschneider oder einer kleinen Glassäge. Dann faßt man das Glasrohr an beiden Seiten der Ritzstelle mit beiden Händen, wobei die Ritzstelle vom Körper wegweist. Durch leichten Druck mit den Daumen auf das Glas und unter leichtem Ziehen bricht das Rohr. Wenn leichter Druck zum Brechen nicht ausreicht, muß die Ritzstelle vertieft werden.

Glasrohre mit dickerer Wandung oder Endstücke werden besser abgesprengt. Dazu wird das Glasrohr wieder angeritzt und das Ende der angeritzten Stelle mit einem auf Rotglut erhitzten dünnen Glasstab berührt. Das Rohr springt entzwei.

2. Abrunden der Enden

Um Verletzungen durch scharfkantige Glasrohr- oder Glasstabenden zu vermeiden, muß man diese abrunden.

Zum Anwärmen hält man das Glasrohrende in die leuchtende Bunsenbrennerflamme, dann unter Drehen des Rohres in den Außenkegel der nichtleuchtenden Flamme. Sobald der scharfe Rand abgerundet ist, wird in der leuchtenden Flamme abgekühlt. Bei zu raschen Temperaturänderungen erhält das Glas Spannung; es bricht dann zu leicht.

3. Herstellung einseitig abgeschmolzener Glasröhrchen

Einseitig geschlossene Röhrchen lassen sich zu Glüh- und Sublimationsversuchen verwenden.

Zu ihrer Herstellung nimmt man ein ca. 25 cm langes Glasrohr mit etwa 0.5-1 cm äußerem Durchmesser. Dieses Glasrohr erhitzt man in der Mitte unter fortwährendem Drehen in der Bunsenbrennerflamme. Wenn das Glas weich geworden ist, nimmt man es aus der Flamme und zieht es sofort aus, so daß ein etwa 10-15 cm langes, enges Glasröhrchen die beiden weiten Stücke verbindet. Die Mitte dieses engen Teils hält man nun noch einen Augenblick in die Flamme, bis das Glas weich ist und zieht dann auseinander. Nun nimmt man die eine Hälfte, erhitzt unter beständigem Drehen die Verjüngungsstelle und zieht den Glasfaden ab, so daß das etwa 10 cm lange Röhrchen jetzt vollkommen geschlossen ist. Um den zunächst zugespitzten und ungleichmäßigen Verschuß abzurunden, erhitzt man das Ende nochmals unter beständigem Drehen und bläst nach dem Herausnehmen aus der Flamme mit dem Mund vorsichtig auf. Dies wird, wenn nötig, wiederholt, bis das Glasröhrchen durch eine Rundung von gleichmäßiger Wandstärke geschlossen ist.

4. Ausziehen von Spitzen und Kapillaren

Um eine Spitze, etwa für eine Tropfpipette zu machen, darf man nicht so verfahren, wie es bei der Herstellung der einseitig geschlossenen Röhrchen beschrieben wurde, weil der zugespitzte Teil des Rohres dabei zu dünnwandig wird. In diesem Fall muß man vielmehr so vorgehen, wie es für das Biegen von Glasrohren beschrieben wird. Sobald das Glasrohr an der erhitzten Stelle unter Wandverstärkung weich geworden ist, nimmt man es aus der Flamme und zieht langsam aus, bis die gewünschte Verjüngung erreicht ist. Nach dem Erkalten schneidet man an geeigneter Stelle ab und schmilzt die Ränder rund.

Um eine Kapillare herzustellen, zieht man mit einem Mal auf etwa 1 m aus und schneidet wieder bei geeigneter Verjüngung ab (Durchmesser ca. 0.5 mm). Die so entstandene Kapillare muß im allgemeinen in der Sparflamme des Bunsenbrenners noch feiner gezogen werden. Dabei muß das Glas sofort aus der Flamme genommen und ausgezogen werden, sobald es weich geworden ist, um ein Zusammenschmelzen des Rohres zu verhindern.

5. Biegen von Glasrohren

Die Mitte eines 25-cm-Glasrohres wird im Außenkegel der Bunsenbrennerflamme unter ständigem Drehen erhitzt, bis es an der erhitzten Stelle dickwandig geworden ist; dabei fördert ein leichtes Gegeneinanderdrücken der äußeren Glasrohrteile die Wandverstärkung. Beim Drehen faßt die linke Hand von oben; sie trägt und führt die linke Hälfte des Rohres, vornehmlich mit den drei letzten Fingern, während Zeigefinger und Daumen die Geschwindigkeit des Drehens bestimmen. Die rechte Hand unterstützt die andere Hälfte des Glasrohrs an ihrem Schwerpunkt mittels Ring- und Mittelfinger und dem oberen Teil des Zeigefingers; Zeigefinger und Daumen sorgen dafür, daß der rechte Glasrohrteil mit gleicher Geschwindigkeit gedreht wird wie der linke.

Sobald das Glasrohr an der erhitzten Stelle weich und dickwandig geworden ist, nimmt man es aus der Flamme, stellt es senkrecht und biegt es unter gleichzeitigem Ziehen. Dabei nimmt der Durchmesser an der Biegungsstelle etwas ab. Durch vorsichtiges Aufblasen wird dies ausgeglichen. Hierzu wird das Rohr an einer Seite durch einen Gummistopfen verschlossen.

6. Aneinandersetzen von Glasrohren

Prinzipiell lassen sich nur Glasrohre miteinander dauerhaft verbinden, die aus der gleichen Glassorte bestehen.

Zum Verschmelzen von Glasrohren werden die Enden von zwei 10-15 cm langen Glasrohre im Außenkegel der nichtleuchtenden Flamme zum Erweichen erwärmt. Sie werden nun in der Flamme zusammengesetzt und unter Drehen noch kurze Zeit bis zur Verschmelzung erhitzt. Man nimmt das zusammengesetzte Rohr aus der Flamme und erreicht durch leichtes Ziehen und Aufblasen (ein Ende des Rohres ist mit einem Stopfen verschlossen), daß der Übergang zwischen beiden Rohren gleichmäßig wird.

Zum gleichmäßigen Ausziehen der Verschmelzungsstelle wird es erforderlich sein, das Glas noch einmal zu erhitzen.

Achtung: Die mit Erdgas-betriebenen Bunsenbrennern erreichbaren Temperaturen sind zur Bearbeitung von Geräteglas nicht hoch genug. Daher empfiehlt sich für die Versuchsteile 4-6 die Verwendung eines Gebläses.

Versuchsdurchführung:

Schneiden Sie einen Glasstab und ein dünnes Glasrohr in 25-cm-Stücke! Üben Sie mit einem dicken Glasrohr das Schneiden und das Absprengen!

Runden Sie alle Enden ab!

Üben Sie die Herstellung einseitig abgeschmolzener Glasröhrchen mit einem dicken und einem dünnen Glasrohr, ebenso das Ausziehen von Spitzen und Kapillaren! Verwenden Sie je ein dickes und dünnes Glasrohr zum Biegen und nach Halbierung zum Aneinandersetzen!

Achtung: Ein 25-cm-Glasrohr gehört zu Ihrer Platzausrüstung! Fügen Sie Ihrer Platzausrüstung zwei selbstgefertigte Tropfpipetten und 3 abgerundete 25-cm-Glasstäbe bei!

Die verschiedenen Arten der Glasbearbeitung demonstriert ein Glasbläser, bevor Sie mit dem Üben beginnen!

III. Bedienung, Eichung und Genauigkeit der Meßgeräte zum Abmessen von Flüssigkeitsvolumina

Beschreibung der Geräte

(Siehe I. Abbildungen wichtiger Geräte)

a) Meßkolben:

Die Meßkolben sind Standkolben mit langem Hals und eingeschliffenem Stopfen. Sie besitzen am Kolbenhals einen auf Inhalt geeichten Markierungsring und dienen zur Herstellung genauer Lösungsvolumina.

b) Pipetten:

Vollpipetten dienen zur Entnahme einer bestimmten Flüssigkeitsmenge aus einem größeren Vorrat. Sie besitzen einen auf Auslauf geeichten Markierungsstrich.

Bei Meßpipetten befindet sich die Flüssigkeit in einer unterteilten Röhre, so daß man mit ihnen beliebige, kleinere Flüssigkeitsmengen rasch abmessen kann. Sie sind ebenfalls auf Auslauf geeicht.

c) Büretten:

Die Büretten sind lange, kalibrierte Röhren, welche unten durch einen Schrägweghahn zu verschließen sind. Sie dienen zum genauen Abmessen (Auslauf!) beliebiger Flüssigkeitsvolumina.

d) Meßzylinder:

Meßzylinder sind Glasgefäße mit unterteilter Volumenmarkierung. Sie dienen zur mehr oder weniger groben Bestimmung von Flüssigkeitsmengen.

Bedienung der Geräte

a) Meßkolben:

Füllt man bei Raumtemperatur in den Kolben so viel Flüssigkeit, daß der untere Rand des Meniskus gerade mit der am Kolbenhals angebrachten Marke übereinstimmt, so hat die eingefüllte Flüssigkeit das auf dem Kolben angegebene Volumen. Meßkolben dürfen nicht erhitzt werden, da sich ihr Volumen dadurch bleibend verändern kann.

b) Pipetten:

Nach Eintauchen der Pipette läßt man die Flüssigkeit durch Ansaugen mit dem Peleusball (Knopf S; das Ansaugen mit dem Mund ist verboten) bis über die am oberen Rohr angebrachte Marke steigen, stellt durch vorsichtiges Drücken auf E genau auf die Marke ein (unterer Rand des Meniskus stimmt mit der Marke überein) und entleert in ein bereitstehendes Gefäß unter Anlegen der Spitze an die Wandung. Hierbei ist die Pipette ganz ruhig und senkrecht zu halten. Man wartet noch ca. 15 Sekunden, nachdem die Flüssigkeit ausgelaufen ist und streicht sie an der Wandung des Gefäßes ab, ohne etwa in die Pipette hineinzublasen. Die beim Entleeren in der Pipette verbleibende Restmenge ist bereits in der Eichung berücksichtigt. Die Pipettenspitze ist sorgsam vor Beschädigungen zu schützen. Das freie Ausfließen darf nicht zu schnell vor sich gehen; es soll z.B. bei 10 ml Pipetteninhalt mindestens 10, bei 50 ml Inhalt 50 Sekunden dauern.

c) Büretten:

Die Büretten werden nach Fetten des Hahns mit Bürettenklammern senkrecht an einem Stativ in solcher Höhe eingeklemmt, daß die Spitze ein wenig in den Hals des Auffanggefäßes hineinragt. Nachdem man die Lösung mit einem Trichter eingefüllt hat, öffnet man den Hahn einige Male für einen Augenblick ganz, damit in der Hahnbohrung sitzende Luftblasen mitgerissen werden.

Über die obere Öffnung stülpt man ein kurzes Glas. Wenn nach dem Abmessen eines bestimmten Volumens ein Tropfen an der Bürettenspitze hängen bleibt, streift man ihn an der Gefäßwand ab.

Große Sorgfalt hat man dem Ablesen des Flüssigkeitsvolumens zu widmen. Stets muß sich das Auge auf gleicher Höhe mit der Unterkante des Flüssigkeitsspiegels (Meniskus) befinden. Ein in die Rückwand der Bürette eingebrannter farbiger Streifen (Schellbachstreifen) erleichtert das Erkennen des Niveaus durch eine Verjüngung zu einer Spitze.

Ist eine Unterteilung in $1/10$ ml vorhanden, kann man die $1/100$ ml noch schätzen, wenn man weiß, daß das Volumen eines Tropfens $0.02 - 0.03$ ml beträgt.

Besondere Beachtung erfordert beim Arbeiten mit Büretten und Pipetten der Nachlauffehler. Es hat sich gezeigt, daß der Nachlauf um so später beginnt und dann auch um so kleiner ist, je langsamer die Flüssigkeit abgelassen wird. Entleert man z. B. eine 50-ml-Bürette gleichmäßig langsam in der vorgeschriebenen Ablaufzeit von 1 Minute, so beginnt der Flüssigkeitsspiegel erst nach 2-3 Minuten meßbar anzusteigen und kommt erst nach mehreren Stunden völlig zum Stillstand. Definierte Flüssigkeitsmengen lassen sich daher einer Bürette nur entnehmen, wenn man die vorgeschriebene Ablaufzeit ungefähr einhält und nach einer kurzen Wartezeit von ca. $1/2$ Minute abliest.

d) Reinigung der Geräte:

Die Meßgeräte müssen sauber (insbesondere fettfrei), die Pipetten und Büretten außerdem trocken sein. Zur Entfernung von Fettsuren wird ein Reinigungsmittel, in der Regel Extran, verwendet, mit dem die Geräte gefüllt werden. Nach längerem Stehenlassen werden sie mehrmals mit dest. Wasser ausgewaschen und durch Ausblasen mit Stickstoff getrocknet. Läuft die Lösung dann immer noch nicht sauber von der Gefäßwand ab, muß die Reinigung unter Verwendung von Chromschwefelsäure wiederholt werden.

Vorsicht: Chromschwefelsäure verletzt die Haut und zerstört die Kleidung!

Eichung der Meßgeräte

Die Meßgeräte sind gewöhnlich für eine Temperatur von 20°C geeicht. Nur bei dieser Temperatur hat ihr Inhalt genau den angegebenen Wert. Will man Lösungen von anderer Temperatur abmessen, so muß man die Änderungen des Flüssigkeits- und des Gefäßvolumens mit der Temperatur berücksichtigen. Füllt man z. B. einen 1-l-Meßkolben einmal bei 20°C und ein anderes Mal bei 24°C mit Wasser auf, so enthält der Meßkolben bei 24°C 0.8 ml mehr Wasser. Das ist ein Fehler von 0.08 %. In den meisten Fällen kann man also von einer Temperaturkorrektur absehen, wenn die Temperatur der Lösung nicht erheblich von 20°C abweicht.

Die Eichung der Meßgeräte geschieht nach dem Liter, früher definiert als Volumen eines Kilogramms Wasser von 4°C bei Wägung im luftleeren Raum, seit 1964 verwendet als Synonym für Kubikdezimeter ($1\text{ l} = 10^3\text{ cm}^3$).

Genauigkeit der Meßgeräte

a) Begriff des Fehlers:

Einen absolut exakten Zahlenwert einer physikalischen Größe zu ermitteln, übersteigt die Möglichkeiten jeder Meßtechnik. Auch bei der Volumenbestimmung mit Hilfe der oben beschriebenen Meßgeräte sind eine Vielzahl von Fehlerquellen möglich. Man kann grundsätzlich bei jedem Meßvorgang zwei Arten von Fehlern unterscheiden. Erstens gibt es Fehler, die durch die Unvollkommenheit der Meßmittel in das Meßergebnis hineingetragen werden (z. B. durch fehlerhafte Eichungen). Sie heißen systematische Fehler. Zweitens gibt es die zufälligen Fehler. Wesentliche Ursache für diese Fehler ist die Person, die den Meßvorgang ausführt, bedingt durch die Geschicklichkeit ihrer Hände, durch das begrenzte Unterscheidungsvermögen ihrer Augen usw. Um den Einfluß dieser Fehler und die Reproduzierbarkeit der Messung abschätzen zu können, ist es zweckmäßig, eine Messung mehrfach zu wiederholen. Die Einzelergebnisse einer

solchen Meßreihe zeigen eine Streuung um einen mittleren Wert, und zwar werden in der näheren Umgebung dieses Mittelwertes die Einzelmessungen gehäuft vorkommen und mit größerem Abstand von ihm immer spärlicher werden. Es bleibt immer eine Unsicherheit darüber bestehen, um wieviel der Mittelwert vom "wahren" Wert abweicht. Um den Grad der Reproduzierbarkeit anzugeben, nimmt man nicht die größte auftretende Abweichung vom Mittelwert, sondern ermittelt mit Hilfe einer Fehlerrechnung nach Gauß die Standardabweichung s .

- b) Berechnung des Gaußschen Fehlers (nur für zufällige Fehler):

Hat man n unter gleichen Bedingungen gewonnene Einzelwerte $x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_n$, so berechnet man zunächst das arithmetische Mittel \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k.$$

Als nächsten Schritt stellt man für jeden Einzelwert x_k die Abweichung v_k vom Mittelwert \bar{x} fest. Dann quadriert man die v_k und bildet die Summe aller v_k^2 . Nun erhält man als Standardabweichung s ("Streuung") des arithmetischen Mittelwertes \bar{x}

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n v_k^2}{n-1}}$$

Problemstellung

Nach der Einübung des Pipettierens und Auffüllens der Meßkolben werden Pipetten und Bürette durch Wägung bestimmter Flüssigkeitsvolumina geeicht.

Versuchsdurchführung

- a) Eichung des Inhalts einer 25-ml-Vollpipette (dest. Wasser) durch 5maliges Auswägen. Zum Wägen benutze man ein kleines Becherglas, von dem man zunächst den Leerwert bestimmt und dann jeweils 25 ml zugibt.
- b) Eichung der Bürette durch Auswägen mit dest. Wasser. Je nach Angabe des Assistenten wird ein bestimmter Auslauf jeweils fünfmal ausgewogen.

Versuchsauswertung und Protokollführung

Zur Bestimmung des Volumens aus dem gemessenen Gewicht soll die Dichte des Wassers bei 20° C genommen werden: 0.998230 g/ml. Bringen Sie die Meßwerte für jede Eichung in folgende Form:

	Leerwert [g]	gemessenes Gewicht [g]	Differenz = x_k [g]	x_k [ml]	v_k [ml]	v_k^2 [ml ²]
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
				Mittelwert $\bar{x} =$		$\sum v_k^2 =$

Ergebnis: $(\bar{x} \pm s) \text{ ml}$
 =====

IV. Gemisch und Verbindung. Bestimmung der Äquivalentmasse eines unbekannten Metalls

1. Gemisch und Verbindung

Einführung:

Eisen und Schwefel sind Elemente. Sie sind aus Eisen- bzw. Schwefelatomen aufgebaut. Werden beide Stoffe miteinander vermischt, so entsteht ein Gemenge. Ein Gemenge kann in jeder beliebigen Zusammensetzung erzeugt werden. Seine Eigenschaften, z. B. Dichte und Farbe, hängen vom Anteil der einzelnen Komponenten ab, d. h. es ist nicht durch feststehende Eigenschaften bestimmt. Die Bestandteile eines Gemenges können durch physikalische Methoden voneinander getrennt werden. Beim Erhitzen eines Gemisches aus Eisen- und Schwefelpulver kommt es zu einer chemischen Reaktion. Es entsteht eine chemische Verbindung, die aus Atomen mit verschiedener Kernladung aufgebaut ist. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist durch die Zusammensetzung der Verbindung festgelegt. Die Eigenschaften einer Verbindung sind völlig verschieden von den Eigenschaften der Elemente, die sie aufbauen.

Problemstellung:

Aus den Elementen Schwefel und Eisen wird ein physikalisches Gemenge hergestellt. In diesem Gemisch sind beide Elemente durch ihre Unterschiede in der Dichte, der Löslichkeit, der Reaktivität und des Magnetismus nebeneinander nachweisbar. Nach der Reaktion der beiden Elemente miteinander wird die chemische Verbindung Eisensulfid auf dieselbe Weise wie das physikalische Gemenge untersucht.

Durchführung der Versuche:

Ein Gemisch von 7 g Eisenpulver und 4 g Schwefelblume wird in einer Reibschale innig verrieben. Verwenden Sie davon je eine Spatelspitze für folgende Versuche:

- a) Versetzen Sie das Gemisch im Reagenzglas mit etwas Wasser, dem zur Verringerung der Oberflächenspannung einige Tropfen Pril zugesetzt sind! Schütteln Sie das Ganze durch!
- b) Behandeln Sie etwas Substanz im Reagenzglas mit verd. Salzsäure (Abzug, Geruch!).
- c) Tragen Sie etwas Substanz in einige ml Schwefelkohlenstoff ein! Der Versuch ist im Abzug durchzuführen, da Schwefelkohlenstoff leicht brennbar und giftig ist.
- d) Versuchen Sie, das Gemisch mit einem Magneten zu trennen!

Das restliche Gemisch wird in ein trockenes Reagenzglas gefüllt und mit einem Bleistift festgestopft. Erhitzen Sie den Boden des Reagenzglases mit der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners bis die Reaktion unter Aufglühen einsetzt. Zerkleinern Sie das Reaktionsprodukt im Mörser und führen Sie mit je 1 Spatelspitze die selben Versuche wie mit dem Gemenge der Elemente durch.

Protokollführung:

Notieren Sie alle Beobachtungen während der einzelnen Versuche für Gemisch und Verbindung und erklären Sie diese Beobachtungen! Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Eisen mit Schwefel sowie für die Reaktion von Eisen und Eisensulfid mit Salzsäure auf!

2. Bestimmung der Äquivalentmasse eines unbekannten Metalls

Einführung:

Nach dem Internationalen Einheitensystem (SI-System) wird die Stoffmenge n auf die Teilchenzahl bezogen (Einheit Mol, Zeichen mol). 1 Mol ist dabei eine Stoffmenge, die N_A Teilchen enthält (N_A = Avogadro-Konstante = $6.023 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹). Das Mol ist somit eine reine Zählgröße. Da es sich nur auf die Teilchenzahl bezieht, muß die Teilchenart immer angegeben werden. Beispiel: $6 \cdot 10^{23}$ Atome Chlor entsprechen der Stoffmenge $n(\text{Cl}) = 1$ mol (1 Mol Cl-Atome). Für die gleiche Anzahl von Cl-Atomen, die sich zu Cl_2 -Molekülen dimerisiert haben, gilt: $n(\text{Cl}_2) = 0.5$ mol (1/2 Mol Cl_2 -Moleküle). Die Äquivalentmenge n^{eq} ist das z -fache der molaren Stoffmenge n ($n^{\text{eq}} = z \cdot n$ mol). Auch hierfür gilt die Einheit Mol, Zeichen mol. z ist die Äquivalentzahl, die in eine stöchiometrische Rechnung eingeht. Beispiel: $z = 1$ für HCl, $z = 2$ für H_2SO_4 bei Neutralisation.

Die molare Masse M ist die Masse der Stoffmenge 1 Mol und die Äquivalentmasse M^{eq} die molare Masse der Stoffmenge eines Äquivalents ($M^{\text{eq}} = 1/z \cdot M$ g·mol⁻¹).

Die Stoffmengenkonzentration c (Molarität) ist die wichtigste Konzentrationsangabe in der Chemie. Eine Lösung der Konzentration 1 mol·l⁻¹ heißt 1 molar oder 1 M. Die Äquivalentkonzentration c^{eq} (Normalität) ist folgendermaßen definiert: $c^{\text{eq}} = z \cdot c$ mol·l⁻¹. Eine Lösung von einem Äquivalent pro Liter nennt man 1 normal oder 1 N.

Beispiel: Eine 0.1 normale KMnO_4 -Lösung enthält (für $z = 5$) $c = 0.02$ mol·l⁻¹ KMnO_4 .

Problemstellung:

Eine abgewogene Menge eines unbekannten unedlen Metalls wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Das Volumen des dabei gebildeten Wasserstoffes wird gemessen, mit Hilfe der allgemeinen Zustandsgleichung idealer Gase auf Normalbedingungen umgerechnet und zur Bestimmung der Äquivalentmasse des unbekannten Metalls verwendet.

Durchführung der Versuche:

Die ausgegebenen Metallspäne werden im Wägeschiffchen auf der Analysenwaage abgewogen (ca. 25-100 mg) und quantitativ in ein großes Reagenzglas gegeben. In das gleiche Reagenzglas stellt man vorsichtig ein kleines, mit ca. 6 N Salzsäure und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung zu etwa 2/3 gefülltes Reagenzglas. Man verschließt das große Reagenzglas mit einem durchbohrten Gummistopfen, durch den ein kurzes Glasrohr geführt ist. Die Verbindung zwischen dem Reaktionsraum und einer Gasbürette wird durch einen kurzen Vakuumschlauch hergestellt. Durch Senken des Niveaugefäßes der Gasbürette, das als Sperrflüssigkeit Wasser enthält, wird auf Dichtigkeit der Apparatur geprüft. Erweist sich die Apparatur als dicht, so wird zunächst der Stand der Gasbürette abgelesen. Dazu muß durch Heben oder Senken des Niveaugefäßes dafür gesorgt werden, daß die Flüssigkeitsspiegel in Niveaugefäß und Gasbürette in ihrer Höhe übereinstimmen. Dann bringt man durch vorsichtiges Kippen des Reagenzglases die Säure zum Auslaufen und damit die Reaktion in Gang. Der entstehende Wasserstoff wird in der Gasbürette aufgefangen. Es werden zumindest drei Messungen durchgeführt. Übersteigt das Volumen des entwickelten Wasserstoffs das Volumen der Gasbürette, so muß die Einwaage verkleinert werden. Beträgt die Menge des entwickelten Wasserstoffs nur wenige cm^3 , so sollte die Einwaage vergrößert werden. Beachten Sie, daß bei den Volumenmessungen die Niveaus in Gasbürette und Vorratsgefäß gleich sein müssen!

Auswertung und Protokollführung:

Notieren Sie Raumtemperatur und Luftdruck während der Versuche. Sie benötigen beide Größen für die Umrechnung der gemessenen Volumina auf Normalbedingungen.

Die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase lautet

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

(p =Druck, V =Volumen, n =Anzahl der Mole, R =Gaskonstante und T =absolute Temperatur). Die Umrechnung des gemessenen Gasvolumens auf Normalbedingungen p_0 (760 Torr, 1 Atmosphäre usw.), T_0 ($0^\circ\text{C} = 273.15^\circ\text{Kelvin}$) und V_0 erfolgt mit folgendem Ansatz:

$$n \cdot R = \frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}$$

$$V_0 = \frac{p \cdot V}{T} \cdot \frac{T_0}{p_0}$$

Dabei sind p , V , T die gemessenen Größen. Für p und p_0 sowie V und V_0 müssen die gleichen Maßeinheiten verwendet werden. V wird am besten in Litern (l) oder Millilitern (ml) gemessen. Unter Normalbedingungen beträgt das Volumen von 1 Mol eines idealen Gases 22.41 Liter (Molvolumen); 1 mMol nimmt dabei einen Raum von 22.41 ml ein.

$V_0[l]/22.41$ ergibt die Molmenge des entwickelten Wasserstoffs.
 $V_0[ml]/22.41$ " " mMolmenge " " " "

Da Wasserstoffgas aus zweiatomigen Molekülen besteht (H_2), enthält 1 Mol H_2 2 Äquivalente Wasserstoff bzw. 1 mMol H_2 2 Milliäquivalente Wasserstoff.

Die Äquivalentmasse des unbekannten Metalls ist der Quotient aus Einwaage (in mg)/Milliäquivalente Wasserstoff. Geben Sie nach den Umrechnungen und den Berechnungen der Äquivalentmasse in Tabellenform für alle 3 Messungen an: Einwaage, gemessene Volumina, korrigierte Volumina, Milliäquivalente Wasserstoff, Äquivalentmasse. Bilden Sie den Mittelwert aus mindestens 3 Messungen!

Schutzbrille tragen!



V. Flammenphotometrische Bestimmung von Alkalimetallen

Einführung

Bei der Flammenphotometrie werden die quantitativ zu bestimmenden Alkalisalze in gelöster Form in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, wobei spurenweiser Zerfall in die Elemente eintritt. Die Folge ist ein Aufleuchten der Flamme, das durch einen Anregungsvorgang der einzelnen Atome zustandekommt. Neben abgeschlossenen Elektronenschalen besitzen die Alkaliatome noch je ein äußeres Elektron, das als Leucht- oder Valenzelektron bezeichnet wird. Dieses Leuchtelektron kann sehr leicht - es genügt schon die Temperatur einer Bunsenbrennerflamme - aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand übergeführt werden. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen ist der Frequenz des emittierten Lichtes proportional, das bei der Rückkehr des Valenzelektrons in den Grundzustand - also der Umkehrung des Anregungsvorganges - wieder ausgesandt wird. Es gilt somit

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Diese mit dem Übergang zwischen dem Grundzustand und dem nächsthöheren Energieniveau verbundene, für jedes Alkalimetall spezifische Lichtemission charakteristischer Wellenlänge bezeichnet man als Resonanzlinie.

Bei den Erdalkalimetallen, die zwei Valenz- oder Leuchtelektronen besitzen, ist bei Anwendung höherer Energie (Acetylenflamme!) prinzipiell ein analog aufgebautes Emissionsspektrum zu erhalten. Neben den Resonanzlinien genau definierter Wellenlänge treten aber hier noch ausgedehnte Emissionsbanden auf, die von den Oxiden oder Hydroxiden der betreffenden Elemente herrühren.

Zusätzlich zu dem Linienspektrum und den Molekülbanden findet man sowohl bei den Alkali- als auch bei den Erdalkalielementen eine unspezifische Kontinuumstrahlung des Untergrundes,

die praktisch im gesamten sichtbaren Spektralbereich vorhanden ist.

Die quantitative Bestimmung der Konzentration von Alkalisalzen in einer Lösung mit Hilfe der Flammenphotometrie nützt die Tatsache aus, daß die emittierte Lichtmenge umso stärker wird, je mehr Metallatome vorhanden sind. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen Konzentration der Meßlösung und Leuchtdichte der Flamme.

Sind mehrere Elemente gleichzeitig in der zu analysierenden Substanz vorhanden, so kann man durch Verwendung geeigneter optischer Filter, die nur die Resonanzlinie eines bestimmten Elementes durchlassen und die Strahlung der übrigen Elemente zurückhalten, jedes Element selektiv bestimmen. Dabei ist aber zu beachten, daß wegen der von praktisch allen anderen Begleitelementen ausgesandten Kontinuumsstrahlung das Ergebnis auch von der Konzentration dieser nicht direkt bestimmten Elemente abhängt.

Aufbau eines Flammenphotometers

Das Flammenphotometer besteht aus einem Brenner mit Zerstäuber, einem Kompressor mit Membrandruckregler, einem Filtersystem zur Selektion bestimmter Wellenlängen und einem Photomultiplier zur Messung der Leuchtdichte.

Da bei einer offen brennenden Flamme die Luft der Umgebung als Sauerstofflieferant dient und damit auch zahlreiche Verunreinigungen (Staub!) in die Flamme geraten können, die den Störpegel erheblich und unkontrolliert vergrößern würden, wird ein von der Außenluft abgeschirmter Brenner verwendet, der den notwendigen Sauerstoff als gereinigte Zusatzluft über einen Kompressor erhält.

Die komprimierte Luft dient gleichzeitig zum Ansaugen der Meßlösung, die dann in einer Kammer zerstäubt und dem Luft-Gas-

Gemisch des Brenners kontinuierlich zugeführt wird. Um der Flamme gleichbleibende Luft- und Brenngasmengen zuzuführen, also den Störpegel möglichst konstant zu halten, wird ein Membrandruckregler verwendet, der über eine definierte Querschnittverengung der Gasleitung bei einem festgelegten Überdruck nur eine konstante Gasmenge durchläßt.

Die Messung der Leuchtdichte in der Flamme erfolgt mit einer Photozelle, also einem lichtelektrischen Wandler, der die Lichtenergie in elektrische Energie umwandelt. Sie erzeugt über ein Galvanometer einen auf einer Skala ablesbaren Ausschlag einer Lichtmarke, der genau der Leuchtdichte der Flamme entspricht.

Problemstellung

Eine Na^+ - und K^+ -enthaltende Lösung bekannter Konzentration wird zur Eichung eines Flammenphotometers verwendet. Anschließend wird der Na^+ - und K^+ -Gehalt einer gegebenen Lösung flammenphotometrisch bestimmt.

Versuchsdurchführung

Sie erhalten eine Na^+/K^+ -Lösung in einem 100-ml-Meßkolben, den Sie wie unter Organisation des Praktikums beschrieben am Ende des vorhergehenden Praktikumsversuchs auf Ihrem Platz bereitgestellt haben.

Da die Leuchtdichte der Flamme von empirischen Größen wie z. B. der Temperatur, der zugeführten Gasmenge und der angesaugten Substanzmenge abhängt, führt man zur quantitativen Bestimmung von Alkalisalzen in wäßrigen Lösungen Relativmessungen in der Weise durch, daß man den Ausschlag feststellt, den eine Lösung bekannter Konzentration erzeugt und dazu den Ausschlag in Beziehung setzt, den die unbekannte Analysenlösung zeigt.

Der optimale Konzentrationsbereich der Meßlösung liegt für Natrium bei 1 bis 10 mg/l und für Kalium bei 2 bis 20 mg/l, denn hier ist direkte Proportionalität zwischen Leuchtdichte der Flamme und Konzentration der Lösung zu erwarten. Zur Herstellung einer geeigneten Eichlösung wiegt man daher etwa 125 mg Natriumchlorid und etwa 175 mg Kaliumchlorid in ein Becherglas ein (250 ml). Da die Substanzmengen genau bekannt sein müssen, nimmt man die Einwaagen auf der Analysenwaage nach der Methode des Rückwiegens mit Hilfe eines Wägegläschens vor. Die beiden Alkalisalze werden nun in destilliertem Wasser gelöst und quantitativ in einen Meßkolben (1000 ml) gebracht, der bis zum Eichstrich aufgefüllt wird. Nach dem Umschütteln entnimmt man mit Hilfe einer Vollpipette genau 50 ml der Lösung, bringt sie in einen Meßkolben mit 250 ml Inhalt und füllt wieder mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke auf. Nun liegt eine Eichlösung vor, die zur Bestimmung der Konzentration der Analysenlösung verwendet werden kann.

Bei der flammenphotometrischen Bestimmung wird zunächst der Elementwahlschalter auf Natrium eingestellt und damit der Wellenlängenbereich der Natriumlinie aus dem gesamten Spektralbereich herausgefiltert. Dann stellt man den Wahlschalter "Meßbereich" auf "100" und saugt destilliertes Wasser als Nulllösung an. Mit dem Drehknopf "Kompensation" wird nun die Lichtmarke der Meßskala genau auf Null eingestellt. Danach saugt man die Eichlösung an und bringt die Lichtmarke mit dem Feinregler "Meßbereich" auf 100. Jetzt kann der Natriumgehalt der in einem Meßkölbchen ausgegebener und genau auf 100 ml gebrachten Analysenlösung bestimmt werden. Man saugt dazu die Probenlösung an und liest nach etwa 15 bis 20 Sekunden den Meßwert ab. Dann gleicht man das Gerät unter Verwendung destillierten Wassers und der Eichlösung erneut ab und wiederholt die Messung. Differieren die beiden Werte um mehr als zwei Prozent, nimmt man Abgleichung und Messung noch einmal vor. Um eine Verstopfung der Brennerdüse und die Verfälschung der Konzentrationen von Eich- und Analysenlösungen zu vermeiden, wird nach jeder Messung etwa eine Minute lang destilliertes Wasser angesaugt und darauf geachtet, daß keine Tropfen an der Ansaugkanüle des Flammenphotometers hängen.

Zur Ermittlung des Kaliumgehaltes der unbekannten Meßlösung bringt man mit Hilfe des Elementwahlschalters das Kaliumfilter in den Strahlengang und führt nun die Einstellung des Meßbereiches und die Bestimmung der Kaliumkonzentration in analoger Weise wie bei Natrium durch, wobei die gleiche Eichlösung benutzt werden kann.

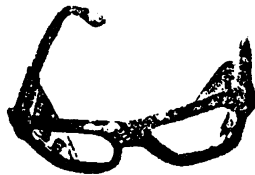
Auswertung

- a) Ermittlung der Konzentration von Na^+ und K^+ in der verwendeten Eichlösung in mg/l.

Relative Atomgewichte: Na 22.9898
K 39.102
Cl 35.453

- b) Ermittlung der Konzentrationen von Na^+ und K^+ in der unbekannten Lösung in mg/l.

Schutzbrille tragen!



VI. Chemische Bindung und makroskopische Eigenschaften. Flammenfärbung, Linienspektren der Atome

1. Chemische Bindung und makroskopische Eigenschaften

Einführung:

Alle Kristalle besitzen einen regelmäßigen, gitterartigen Aufbau. Der Zusammenhalt des Gitters wird - je nach Art der vorliegenden Bindung - durch verschiedene Kräfte bewirkt. Dementsprechend unterscheidet man mehrere Gittertypen:

a) Ionengitter:

Gitterbausteine sind positiv und negativ geladene Ionen, die sich gegenseitig anziehen. Moleküle treten nicht auf. Der Aufbau aus Ionen hat charakteristische Salzeigenschaften zur Folge: hohe Schmelzpunkte, Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und Leitfähigkeit in der Schmelze und in wässriger Lösung.

Beim Auflösen von Salzen in einem Lösungsmittel muß die Gitterenergie aufgewendet werden, die Solvationsenergie wird frei. So werden z. B. die Kationen und Anionen von löslichen Salzen in Wasser hydratisiert; sie umgeben sich mit einem Mantel von gerichteten Wasserdipolen. Salze sind in Wasser schwerlöslich, wenn die Gitterenergie größer als die Hydrationsenergie ist.

b) Atomgitter:

Auf den Gitterplätzen befinden sich Atome, die durch Atombindungen miteinander verbunden sind. Meist ergeben sich daraus dreidimensional unbegrenzte Gitterverbände, in denen keine kleineren, in sich abgegrenzten Atomverbände erkennbar sind. Ein typischer Vertreter dieser Gruppe ist der Diamant, dessen hoher Schmelzpunkt, große Härte und völlige Unlöslichkeit aufgrund der extrem hohen Gitterenergie den Erwartungen entsprechen.

c) Molekülgitter:

Das Gitter besteht aus einzelnen Molekülen. Der Zusammenhalt zwischen den Bausteinen wird durch die sehr schwachen van der Waals'schen Kräfte bewirkt (typische Vertreter: CO_2 , Edelgase, organische Verbindungen). Kennzeichnend für Molekülgitter sind niedrige Schmelzpunkte und Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol. Wenn sich jedoch Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, wie z. B. im Eis und beim Rohrzucker, sind die Gitterenergien größer als erwartet.

d) Metallgitter:

Auf den Gitterplätzen befinden sich Metallkationen. Die Valenzelektronen sind delokalisiert und innerhalb des Gitters beweglich. Die meisten Metalle kristallisieren in kubisch dichtesten bzw. hexagonal dichtesten Kugelpackungen. Die Verformbarkeit der Metalle ist eine Folge dieser dichtesten Kugelpackung. Die beweglichen Elektronen sind verantwortlich für die elektrische und thermische Leitfähigkeit. Die Metalle sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich (ausgenommen Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak).

Problemstellung:

In diesem Versuch sollen aus der Beobachtung makroskopischer Eigenschaften von Stoffen Rückschlüsse auf die Gittertypen in den betreffenden Stoffen gezogen werden. Zu diesem Zweck untersuchen Sie zunächst das Verhalten von sieben Substanzen (SiO_2 , Na_2SO_4 (wasserfrei), Benzophenon, Schwefel, NaCl , NH_4Cl , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) beim Erhitzen und deren Löslichkeit in Wasser bzw. im organischen Lösungsmittel Toluol.

Anschließend sollen zwei unbekannte Substanzen analog untersucht werden. Werden die Eigenschaften dieser Substanzen nicht richtig angegeben, so müssen die Untersuchungen wiederholt werden.

Durchführung der Versuche:

a) Verhalten beim Erhitzen:

Etwa 1 g (3-4 Spatelspitzen) von jeder Substanz werden in einem Reagenzglas (Reagenzglashalter) nacheinander einige Zeit in der Sparflamme, der leuchtenden und schließlich in der nichtleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt.

b) Löslichkeit in Wasser und Toluol:

Zu einer Spatelspitze Substanz werden im Reagenzglas ca. 3 ml (im RG etwa 3 cm hoch) Wasser bzw. Toluol gegeben. Man schüttelt kurz durch. Bei Unlöslichkeit gibt man noch einmal etwa 5 ml Lösungsmittel zu und prüft erneut.

Die beiden unbekannten Substanzen werden wie unter a) und b) beschrieben untersucht. Anhand der Ergebnisse soll entschieden werden, welche Bindungsart im Gitter der betreffenden Substanz vorliegen könnte.

Protokollführung:

Notieren Sie Ihre Beobachtungen für jede der untersuchten Verbindungen (Schmelzen, Sieden, Sublimation, Farbänderung, Löslichkeit usw.).

Beantworten Sie in Ihrem Protokoll zusätzlich folgende Fragen:

- a) Warum sind Metalle verformbar und im Gegensatz dazu Salze spröde?
- b) Wie erklärt sich das unterschiedliche Verhalten von CO_2 (Sublimationspunkt -78°C) und SiO_2 (Schmelzpunkt 1705°C)?

2. Flammenfärbung und Linienspektren der Atome

Einführung:

Man unterscheidet 2 Typen von Spektren: Emissionsspektren und Absorptionsspektren. Emissionsspektren werden von leuchtenden oder weißglühenden Körpern erzeugt und weisen im sog. optischen Bereich (sichtbares Licht, dazu UV und IR) farbige Linien oder Banden vor einem dunklen Hintergrund auf. Absorptionsspektren treten auf, wenn weißes Licht durch kalte Dämpfe oder Lösungen gestrahlt wird. Dabei werden diejenigen Linien absorbiert, die bei Emission ausgestrahlt würden. Es entstehen Spektren, die dunkle Linien vor farbigem Hintergrund zeigen (z. B. Fraunhofer'sche Linien im Spektrum des Sonnenlichts). Wir werden uns im folgenden nur mit Emissionsspektren beschäftigen.

Bringt man einen Stoff zum Glühen und betrachtet sein Spektrum, so erhält man je nach Art des Materials entweder ein kontinuierliches Spektrum, ein Bandenspektrum oder ein Linienspektrum.

Glühende Festkörper oder Flüssigkeiten senden kontinuierliche Spektren aus. Glühende Gase oder Dämpfe, die aus Molekülen bestehen, ergeben in der Regel breite Banden, die sich bei sehr guter Auflösung des Spektralapparates als ein System von vielen nahe beieinanderliegenden Einzellinien erweisen (Bandenspektrum). Abgesehen von zweiatomigen Molekülen und einigen anderen Sonderfällen, werden Bandenspektren von Molekülen meist in Absorption und nicht in Emission beobachtet, da bei der Temperatur, die nötig ist, um die Moleküle zum Leuchten zu bringen, meist Dissoziation der Moleküle eintritt. Besteht der untersuchte Dampf aus neutralen Atomen, so sendet er bei genügend hoher Temperatur Licht von bestimmter Farbe aus (Flammenfärbung), das, im Spektralapparat beobachtet, aus bestimmten, für das Element charakteristischen, diskreten Spektrallinien besteht (Linienspektrum). Die Spektren neutraler Atome bezeichnet man auch als Bogenspektren, weil zu ihrer Erzeugung bereits ein elektrischer Lichtbogen geringer Spannung genügt, wenn nicht, wie z. B. bei Alkali- und Erdalkalimetallen, bereits die Temperatur der Bunsenbrennerflamme ausreicht. Die Spektren positiver

Ionen nennt man dagegen Funkenspektren, da ihre Erzeugung nur durch stärkere elektrische Anregung in Form von Funkenentladungen möglich ist.

Das Auftreten der Linienspektren kann mit Hilfe der verschiedenen Energiezustände der Elektronen im Atom erklärt werden: Normalerweise befinden sich die Elektronen eines Atoms in den Atomorbitalen niedrigster Energie; man sagt, das Atom befindet sich im Grundzustand. Wird einem Atom ein Energiebetrag zugeführt, der genau der Energiedifferenz zu einem höheren Energieniveau entspricht, so wird ein Außenelektron (das Leuchtelektron) in dieses höhere Niveau angehoben; das Atom geht in den angeregten Zustand über. Da diese angeregten Zustände nur kurzlebig sind, fällt das Elektron unter Abstrahlung der aufgenommenen Energie in Form von Licht wieder in einen tieferen Zustand zurück.

$$E_{\text{anger.}} - E_{\text{Grund.}} = \Delta E = h \cdot \nu$$

Der Proportionalitätsfaktor ist das Planck'sche Wirkungsquantum $h = 6.25 \cdot 10^{-27}$ erg·sec, wenn ΔE in erg und die Frequenz ν in sec^{-1} gemessen wird.

Eine Spektrallinie ist durch ihre Wellenlänge λ charakterisiert. In der Spektroskopie wird jedoch die Angabe der sog. Wellenzahl $\bar{\nu}$ oder $1/\lambda$ vorgezogen.

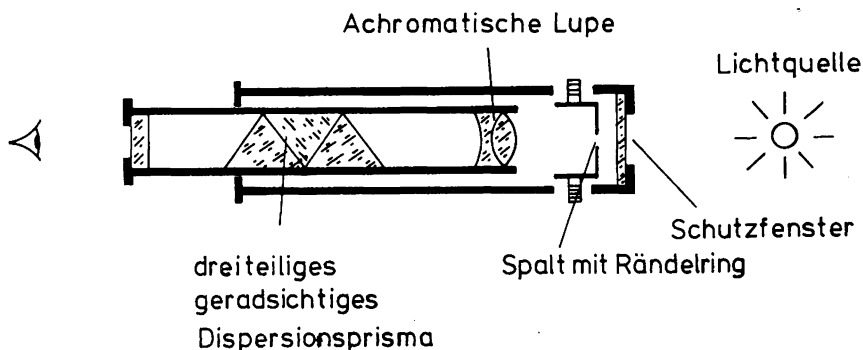
$$\nu = c/\lambda = c \cdot \bar{\nu}$$

Die Wellenzahl $\bar{\nu}$ ist der Energie eines Lichtquants direkt proportional, wogegen λ der Energie des betreffenden Lichtquants umgekehrt proportional ist. Aus den verschiedenen Frequenzen der Linienspektren kann man direkt die möglichen Energiezustände der Atome ermitteln.

Da die Atomspektren zu den charakteristischsten Eigenschaften der Elemente gehören, eignen sie sich zur analytischen Anwendung (Spektralanalyse) und zwar sowohl quantitativ als auch qualitativ (quantitativ: Flammenphotometrie; Atomabsorption - Bestimmung von Linienintensitäten).

Bei unseren Versuchen werden keine Elemente, sondern Verbindungen, meist Salze, eingesetzt, in denen die Metallatome als positiv geladene Ionen in festen Kristallgittern vorliegen. Alkali- und Erdalkalimetallsalze zerfallen beim Erhitzen spurenweise in die Elemente. Für die charakteristischen Emissionslinien sind nur die auf diese Weise entstandenen, angeregten Alkali- und Erdalkalimetallatome und nicht die entsprechenden Ionen verantwortlich.

Für die spektrale Zerlegung des Lichts nach Wellenlängen kann man die drei Erscheinungen Brechung (Prismenspektroskop), Beugung (Gitterspektrometer) und Interferenz (Interferenzspektralapparat) benutzen. Das im Versuch verwendete einfache Taschenspektroskop ist ein Prismenspektroskop folgender Bauart:



Problemstellung:

Ziel des Versuches ist es, die Flammenfärbung sowie die Farbe der Linien und Banden der Verbindungen NaCl , KCl , LiCl , CuCl_2 , MgSO_4 , Zucker, CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 und BaSO_4 zu bestimmen.

Dann sollen die Kationen eines unbekannten Mehrkomponentengemisches spektroskopisch identifiziert werden. Wird die Zusammensetzung dieses Gemischs nicht richtig ermittelt, so muß die Analyse wiederholt werden.

Durchführung der Versuche:

Zur Bestimmung der Flammenfärbung und des Linienspektrums werden etwa 100 mg der Substanz auf die Tüpfelplatte gebracht. In eine benachbarte Mulde der Tüpfelplatte gibt man konz. HCl.

In der entleuchteten Bunsenflamme wird ein Magnesiastäbchen bis zum Verschwinden der gelben Natriumflamme geglüht; notfalls muß man das Ausglühen mit konz. HCl wiederholen. Dann taucht man das Stäbchen erneut in HCl, nimmt Substanz auf und hält es in den nichtleuchtenden Teil der Flamme. Bei schwerflüchtigen und schwerlöslichen Verbindungen ist es zweckmäßig, die Substanz zuerst im inneren Flammenkegel zu reduzieren und erst dann mit HCl zu befeuchten. Erdalkalisulfate, -phosphate, -silikate und ähnliche Verbindungen werden zusammen mit Mg-Gries und wenig HCl abgebrannt (Vorsicht beim Aufnehmen!). Die Flammenfärbung soll bis zum Verschwinden beobachtet werden.

Das Spektroskop darf mit der Frontlinse nicht zu nahe an die Flamme gebracht werden (höchstens 10 cm) und soll so angeordnet sein, daß der blaue Innenkegel der Flamme nicht im Spalt erscheint, da sonst das Bandenspektrum des Kohlenmonoxids die Spektrallinien der Elemente verdeckt. Die Spaltöffnung darf nicht zu groß sein, da dadurch breite, unscharfe Linien entstehen, die schwache Linien überstrahlen können. Ein zu enger Spalt dagegen gibt zwar scharfe Linien, läßt aber nur wenig Licht hindurch, so daß lichtschwache Linien nicht erscheinen.

Protokollführung:

Übertragen Sie Ihre Beobachtungen (insbesondere Flammenfärbung, Farbe und Anzahl der Linien) in eine Ergebnistabelle und legen Sie diese Ihrem Assistenten vor.

Beantworten Sie folgende Fragen:

1. Warum wird beim Spektroskopieren mit konz. HCl angefeuchtet?
2. Warum wird beim Spektroskopieren Mg-Gries verwendet?

VII. Löslichkeit und Kristallzüchtung. Löslichkeitsprodukt und Reinigung durch Ausfällen. Vorbereitung der qualitativen Analyse einer Legierung durch Papierchromatographie

1. Züchtung eines Kali-Alaun-Kristalls

Einführung:

Beim Auflösen von Salzen in Wasser umgeben sich die Ionen mit einem Mantel von gerichteten Wasserdipolen (Hydratation; in anderen Lösungsmitteln spricht man von Solvation). Je kleiner das Ion und je höher seine Ladung, desto stärker ist die Ion-Dipol-Anziehung. Mit zunehmendem Ionenpotential (Ladung/Radius) tritt ein kovalenter Bindungsanteil auf, der im Extremfall, z. B. bei Schwermetallionen, in eine Elektronenpaarbindung übergehen kann. Bei der Auflösung eines Salzes in Wasser muß die Gitterenergie aufgewandt werden; die Hydratationsenergie wird frei. Als Lösungswärme eines Salzes mißt man die Differenz von Hydratationsenergie und Gitterenergie. Wasserfreie Salze lösen sich häufig unter Wärmeentwicklung, die entsprechenden Hydrate unter Wärmeverbrauch.

Trägt man ein Salz in Wasser ein, so löst es sich, bis eine bestimmte Konzentration erreicht ist, die sich bei weiterer Zugabe nicht mehr ändert. Die Lösung ist gesättigt. Weiteres zugegebenes Salz bleibt als feste Phase (Bodenkörper) ungelöst. Die Menge eines Stoffes, die sich in einer bestimmten Menge eines Lösungsmittels löst, ist eine charakteristische Eigenschaft des betreffenden Stoffes (seine Löslichkeit). Sie ist stark temperaturabhängig. Bei den meisten Salzen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. Kühlt man gesättigte Lösungen dieser Salze ab, so entstehen übersättigte Lösungen, aus denen die Salze in der Regel auskristallisieren, bis die den tieferen Temperaturen entsprechenden Sättigungskonzentrationen erreicht sind. Diese Übersättigung kann durch spontane Keimbildung, durch Impfen mit einem Kristall der zu fällenden Verbindung oder durch Kratzen mit einem Glasstab beseitigt werden. Je übersättigter eine Lösung ist, desto

größer ist die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung. Aus sehr vielen Keimen entstehen meist sehr viele kleine Kristalle; umgekehrt entstehen aus wenigen Keimen wenig große Kristalle. Erfolgt das Abkühlen langsam, so kann sich das Kristallgitter ungestört ausbilden. In günstigen Fällen erhält man Kristalle von beträchtlicher Größe.

Alaune:

Unter Alaunen versteht man allgemein Verbindungen des Typs $M^{I,III}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, wobei das einwertige Metallion Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ und Tl^+ , das dreiwertige Al^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} oder Mn^{3+} sein kann. Von den 12 Molekülen Wasser umgeben 6 in lockerer Bindung das einwertige, die restlichen 6 in fester Bindung das dreiwertige Metallion.

Problemstellung:

Im nachfolgenden Versuch wird durch langsames Abkühlen einer gesättigten wäßrigen Kali-Alaun-Lösung ein möglichst großer und regelmäßig gebauter Kali-Alaun-Kristall gezüchtet.

Durchführung des Versuches

In einem 250-ml-Erlenmeyer-Kolben werden zu 200 ml Wasser etwa 28 g Kali-Alaun gegeben. Die Lösung wird unter Rühren 15 min auf ca. 50 °C erwärmt. Anschließend wird die warme Lösung in ein sauberes 250-ml-Becherglas filtriert. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und hängt dann einen Faden hinein, der an einem Glasstab befestigt wird. Nachdem sich einige Kristalle am Faden abgeschieden haben, nimmt man diesen aus der Lösung und beseitigt davon alle Kristalle bis auf einen, der möglichst regelmäßig ausgebildet sein sollte. Diese wie auch alle folgenden Prozeduren wird man in der Regel erst am folgenden Praktikumsnachmittag durchführen

können. Die Lösung wird zur Abtrennung bereits gebildeter Kristalle in ein neues, mit Namen versehenes 250-ml-Becherglas filtriert. Dann wird der isolierte Kristall in die Lösung eingehängt und das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas auf der obersten Ablage des Laborplatzes abgestellt. Der Assistent entscheidet, an welchem der folgenden Tage der Kristall isoliert wird. Er wird an der Luft getrocknet, gewogen und vermessen.

Da Kali-Alaun relativ teuer ist, werden die bei der ersten Abkühlung erhaltenen Kristalle, die bei der Aufarbeitung anfallenden Kristalle sowie die Mutterlauge nicht verworfen, sondern in die dafür bereitstehenden Gefäße zur Wiederverwendung gegeben.

Protokollführung:

Bestimmen Sie das Gewicht und die Kantenlänge Ihres Kristalles, und geben Sie an, welchen Habitus Ihr Kristall aufweist!

Beantworten Sie zusätzlich folgende Fragen:

- a) Welche Kristallgrößen und Kristallformen würden Sie erwarten, wenn Sie die lauwarmer Lösung nicht langsam erkalten lassen, sondern in ein Eisbad stellen würden?
- b) Warum bildet Li^+ keine Alaune?

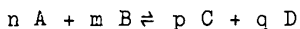
Schutzbrille tragen!



2. Löslichkeitsprodukt. Reinigung durch Ausfällen

Einführung:

Für ein chemisches Gleichgewicht



gilt nach dem Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m} = K$$

$[A]$ = Konz. von A
in mol/l
usw.

K ist dabei eine temperaturabhängige Konstante.

Für eine NaCl-Lösung gilt nach dem MWG entsprechend:

$$\frac{[Na^+] \cdot [Cl^-]}{[NaCl]} = K$$

Dabei bedeutet $[NaCl]$ die außerordentlich kleine Konzentration an gelöstem, undissoziiertem NaCl.

Für eine gesättigte Lösung von NaCl bei Anwesenheit eines Bodenkörpers von festem NaCl ist $[NaCl]$ konstant. Man kann daher $[NaCl]$ und K zu einer Konstanten = L zusammenfassen und kommt somit zum Löslichkeitsprodukt von NaCl:

$$[Na^+] \cdot [Cl^-] = L$$

Erhöht man in einer gesättigten NaCl-Lösung die Konzentration von Na^+ bzw. Cl^- , so fällt so lange festes NaCl aus, bis das Produkt $[Na^+] \cdot [Cl^-]$ dem Wert von L wieder entspricht.

MWG und Löslichkeitsprodukt gelten nur für sehr verdünnte Lösungen. In konzentrierten Lösungen beeinflussen sich die

Ionen gegenseitig. Will man MWG und Löslichkeitsprodukt in diesen Fällen anwenden, so müssen anstelle der Konzentrationen c die Aktivitäten a eingesetzt werden.

$$a = f \cdot c$$

f wird als Aktivitätskoeffizient bezeichnet. f ist häufig kleiner als 1; f wird häufig umso kleiner je größer die Ionenkonzentration ist. Für unendlich verdünnte Lösungen gilt

$$a = c$$

$$f = 1$$

Problemstellung:

In diesem Versuch soll die Anwendung von MWG und Löslichkeitsprodukt am Beispiel der Reinigung von verunreinigtem NaCl durch Ausfällen mit konz. HCl geübt werden.

Durchführung des Versuches:

20 g Viehsalz werden in möglichst wenig Wasser (etwa 60-70 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Nach dem Filtrieren der Lösung versetzt man das Filtrat so lange mit konz. HCl (ca. 40 ml) bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Das ausgefallene, reine NaCl wird auf einem Glasfildertiegel abgesaugt, 2-3mal mit etwa 20 ml Äthanol gewaschen und trocken gesaugt. Wenn das Präparat trocken ist, wird es auf der Oberschalenwaage gewogen und beim Assistenten abgegeben. Das Leergewicht des Fildertiegels ist vor dem Absaugen zu ermitteln.

Protokollführung:

Protokollieren Sie die Einwaage an rohem NaCl, die Auswaage an reinem NaCl und die zugegebene Menge an konz. HCl!

Berechnen Sie die Ausbeute an reinem NaCl in %! (Ausbeute = $\text{Auswaage} \cdot 100 / \text{Einwaage}$).

Beantworten Sie zusätzlich folgende Fragen:

- a) Wäre die Ausbeute an NaCl beim Einleiten von gasförmigem HCl anstelle der Zugabe von konz. HCl größer oder kleiner? Warum?
- b) Welche Zusätze anstelle von HCl würden ebenfalls zur Ausfällung von NaCl aus der gesättigten Lösung führen?

3. Vorbereitung der qualitativen Analyse einer Lösung unbekannter Zusammensetzung

Zur Vorbereitung der qualitativen Analyse durch Papierchromatographie werden eine gegebene Probelösung und die Referenzlösungen wie in der Zeichnung gezeigt auf die Startlinie aufgetragen. Dazu wird von Substanzgemisch und Referenzlösung mit abgebrochenen Schmelzpunktsröhrchen je ein kleiner Tropfen auf die Startlinie des Chromatographiepapiers aufgetragen und mit Bleistift bezeichnet. Die Fleckengröße soll hierbei 5 mm nicht überschreiten. Um auch Spurenbestandteile zu erfassen, empfiehlt es sich, mit der Probelösung einmal nachzutüpfeln, wobei die vorher aufgetragene Probe völlig eingetrocknet sein muß. Nach dem Trocknen ist der Papierbogen für die chromatographische Trennung (Versuch VIII) vorbereitet.

Laufmittel-
front

Fe (braun)

Zn (rosa)

Co (braun)

Cu (grünschwarz)

Mn
(braunviolett)

Ni (blau)

Start-
linie

Fe

Probe

Cu

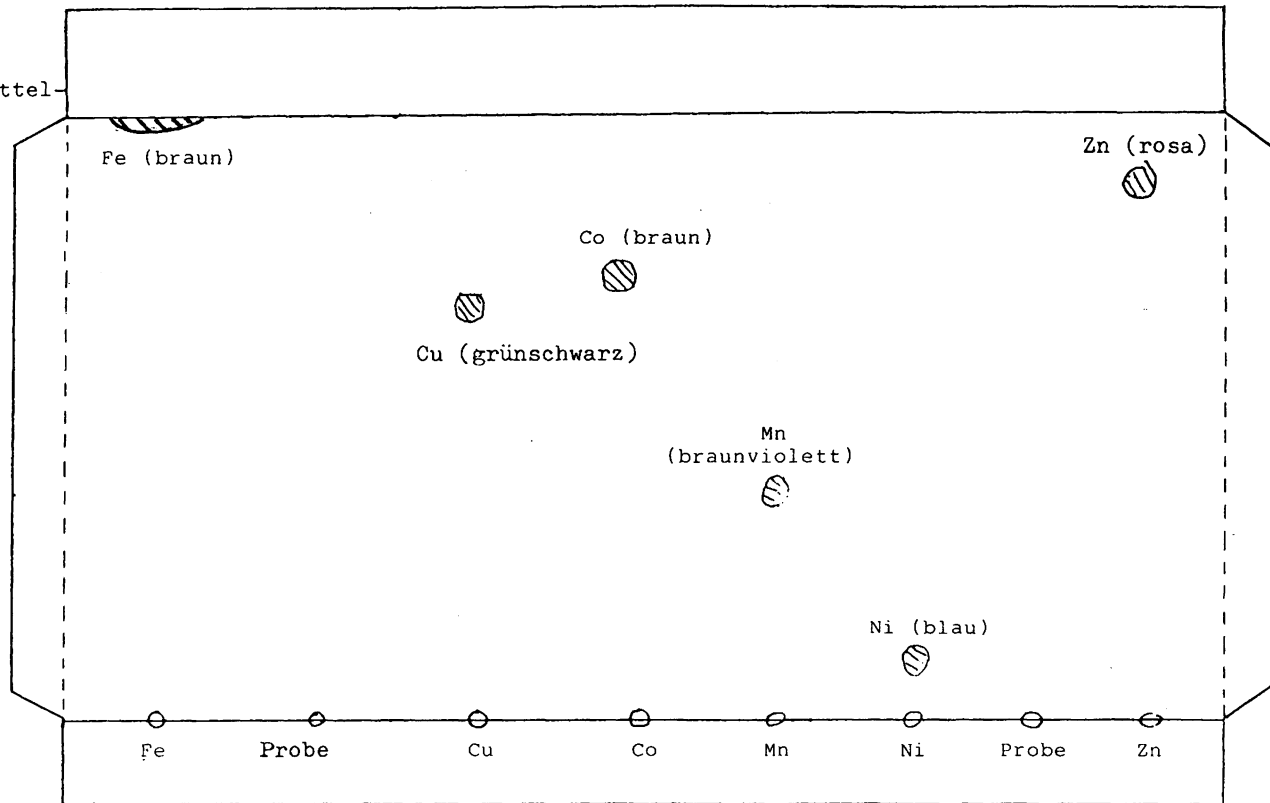
Co

Mn

Ni

Probe

Zn



VIII. Papierchromatographie

Einführung:

Löst sich ein Stoff X in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen A und B, so stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt nach NERNST:

$$[X_A]/[X_B] = \alpha$$

Hierbei ist $[X_A]$ die Konzentration von X in A, $[X_B]$ die Konzentration von X in B und α der Verteilungskoeffizient. Auf dem Verteilungsgesetz beruht die Trennmethode des Ausschüttelns.

Wird ein Stoff von der Oberfläche eines anderen festgehalten, so spricht man von Adsorption. Naturgemäß steigt die adsorbierbare Stoffmenge mit der Oberfläche des Adsorbens. Wenn die gesamte Oberfläche von einer monomolekularen Schicht bedeckt ist, ist die Adsorptionskraft des Adsorptionsmittels erschöpft. Eine quantitative Beschreibung dieser Vorgänge liefert die LANGMUIR'sche Adsorptionsisotherme:

$$m = m_{\infty} \cdot \frac{k[X]}{1 + k[X]}$$

Hierbei bedeuten m die adsorbierte, m_{∞} die maximal adsorbierbare Stoffmenge von X pro Flächeneinheit des Adsorptionsmittels, k den Adsorptionskoeffizienten und [X] die Konzentration an X in der umgebenden Phase, bei Gasen den Partialdruck. Für kleine m und [X] vereinfacht sich die Gleichung zu

$$m/[X] = \text{const}$$

Chromatographische Methoden sind Trennmethoden, die auf der Verteilung zwischen zwei Phasen sowie auf Adsorption beruhen.

Grundlage der Papierchromatographie ist im Idealfall die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen, einer stationären und einer mobilen. Als stationäre Phase dient Wasser, das von der Zellulose des Papiers adsorbiert ist, als mobile Phase ein wasserhaltiges organisches Lösungsmittel ("Laufmittel"). Hierbei bilden sich ternäre Systeme aus. Während Ethanol und Wasser unbegrenzt mischbar sind, bildet das System Ethanol/Wasser/Zellulose zwei flüssige, nicht mischbare Phasen: Ethanol-Wasser-Gemisch und adsorbiertes Wasser.

Das Substanzgemisch steht während der Chromatographie in einem ständigen Verteilungsgleichgewicht zwischen beiden Phasen, was einem häufig (einige tausendmal) wiederholtem Ausschütteln entspricht. So können schon geringe Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten zur quantitativen Trennung des Gemischs führen. Diffusionsvorgänge während der Chromatographie führen zu einer Vergrößerung der Flecken. Eine weitere Abweichung vom Idealfall tritt beim Auftragen zu großer Substanzmengen auf. Dabei spielen neben den Verteilungsgleichgewichten auch Adsorptionerscheinungen der Komponenten des Gemischs an der Zellulose eine Rolle, was sich im Chromatogramm durch "Tailing" (Schwanzbildung) der Flecken bemerkbar macht.

Der Quotient der Abstände (Startlinie bis Fleckenmittelpunkt) : (Startlinie bis Lösungsmittelfront) ist von der aufgetragenen Substanzmenge und der Steighöhe weitgehend unabhängig. Er wird als R_f -Wert bezeichnet. Er ist für eine Substanz bei gegebenem Laufmittel charakteristisch. Der R_f -Wert ist kleiner als 1 und steigt nach folgender Gleichung mit dem Verteilungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{c_{\text{mobile Phase}}}{c_{\text{Wasser}}}$$

$$R_f = \frac{\alpha}{K + \alpha}$$

K ist hierbei eine Papierkonstante.

Je polarer eine Verbindung ist, desto langsamer wandert sie. Diese Verhältnisse können durch Verwendung von hydrophobier-

tem Papier oder Zusatz geeigneter Komplexbildner umgekehrt werden. Da die R_f -Werte durch Temperaturänderung sowie Verunreinigungen von Lösungsmitteln und Papier stark beeinflusst werden, empfiehlt es sich, zu Vergleichszwecken die reinen Substanzen neben dem Gemisch mitlaufen zu lassen ("Leitchromatogramm").

Je nach Entwicklungsart und Papierform unterscheidet man zwischen Streifen-, Zylinder- und Rundfiltermethode.

Bei der Streifenmethode werden Papierstreifen von ungefähr 4 x 25 cm verwendet. Die Substanz wird etwa 2 cm vom unteren Ende entfernt aufgetragen. Der Streifen wird so in das Chromatographiegefäß eingehängt, daß er etwa 1 cm in das Laufmittel eintaucht. Die Aufhängung erfolgt zweckmäßig mit einem Zwirnfaden am Glashäkchen des Deckels. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß der Streifen senkrecht hängt und die Wandung des Gefäßes nicht berührt.

Bei der Zylindermethode laufen neben dem Analysengemisch die Referenzproben. Die Substanzen werden auf einer geraden Linie etwa 2 cm vom unteren Rand des Papierbogens (etwa 20-25 cm) aufgetragen. Die einzelnen Flecken müssen einen Mindestabstand von 3 cm voneinander haben. Hierauf rollt man das Papier zu einem Zylinder und klammert die Kanten zusammen. Dabei dürfen sich die Kanten an keiner Stelle berühren, da sonst verbogene Laufmittelfronten auftreten. Dann stellt man den Papierzylinder in den Chromatographiestutzen, dessen Boden etwa 1 cm hoch mit dem Laufmittel bedeckt ist. Der Zylinder muß dabei senkrecht stehen und darf an keiner Stelle die Gefäßwandung berühren. Die maximale Steighöhe bei Zylinder- und Streifenmethode beträgt etwa 25 cm. Wird darüber hinaus entwickelt, so verdunstet das Laufmittel an der Lösungsmittelfront. Dadurch werden alle Flecken an der Laufmittelfront zusammengeschoben.

Bei der Rundfiltermethode wird die Substanz im Mittelpunkt eines kreisförmig geschnittenen Papiers aufgetragen. Nach dem Trocknen wird durch den Fleck ein etwa 2 mm breiter Schlitz geschnitten, durch den ein keilförmiger Filterpapierstreifen gesteckt wird. Der Bogen wird nun so in einen Exsikkator gelegt, daß der Keilstreifen in ein Schälchen mit dem Laufmittel eintaucht.

Das Filterpapier kann bei der Rundfiltermethode auch in verschiedene Sektoren eingeteilt werden. Auf der Peripherie eines Kreises um den Mittelpunkt werden das Substanzgemisch und verschiedene Referenzlösungen aufgetragen. Die Flecken dürfen sich hierbei keinesfalls berühren oder überlappen. Der Vorteil der Rundfilter-Methode liegt in der kurzen Laufzeit, einer sehr scharfen Trennung und der Möglichkeit, auch größere Substanzmengen aufzutragen.

Wichtig für alle Methoden ist, daß Gefäßraum und Papier mit Laufmitteldämpfen gesättigt sind. Die beste Trennwirkung tritt bei Substanzmengen von 10 - 20 μg ein. Das entspricht einer Fleckengröße von etwa 5 mm. Das Chromatogramm darf erst entwickelt werden, wenn die aufgetragene Probe völlig eingetrocknet ist. Sämtliche Bezeichnungen müssen mit Bleistift gemacht werden. Das entwickelte Chromatogramm wird erst nach vollständiger Trocknung besprüht. Dabei darf das Papier lediglich mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen werden. Keinesfalls darf die Reagenslösung am Papier herunterlaufen.

Problemstellung

Jeder Student führt die papierchromatographische Trennung eines Gemisches bekannter Zusammensetzung nach der Rundfiltermethode und die qualitative Analyse einer unbekannten Probelösung nach der Zylinder-Methode durch.

Versuchsdurchführung

1. Analyse einer unbekannten Lösung nach der Zylinder-Methode

Die Chromatographie erfolgt nach der Zylinder-Methode. Als Laufmittel dient ein Gemisch von

- 25 ml konz. HCl
- 30 ml n-Butanol
- 45 ml Essigsäureethylester

Das Laufmittelgemisch wird sofort in den Chromatographiestutzen gegeben, damit sich der Gasraum mit dem Lösungsmitteldampf sättigen kann. Der in Versuch VII vorbereitete Papierbogen mit der unbekannten Probe und den Referenzsubstanzen wird zu einem Zylinder zusammengeklammert und in den Chromatographiestutzen gestellt.

Während sich das Chromatogramm entwickelt, wird die unter Punkt 2 beschriebene Analyse eines Gemisches bekannter Zusammensetzung nach der Rundfiltermethode durchgeführt und ausgewertet.

Dann wird wie folgt verfahren: Sobald Cu von Co abgetrennt ist (3-4 Std.) wird die Laufmittelfront mit Bleistift bezeichnet und das Papier am besten in Horizontallage getrocknet. Besprühen nur im Abzug und unter Verwendung von Einmalhandschuhen, da die Nebel stark gesundheitsschädlich sind! Das Chromatogramm wird nach dem Trocknen in einem Chromatographiestutzen 10 min mit konz. NH_3 geräuchert und anschließend mit einer Lösung von

1.0 g	Rubeanwasserstoff
0.5 g	Salizylalldoxim
0.1 g	Alizarin S in
100 ml	Ethanol

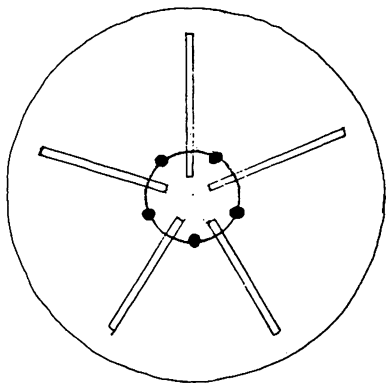
besprüht. Co und Mn erscheinen braun, Cu grünschwarz, Ni blau und Fe (an der Laufmittelfront) braun. Hierauf besprüht man das Papier mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, wobei Zn rosarot erscheint.

Die R_f -Werte sind stark von der Temperatur abhängig. Sie sollen daher nur ungefähre Richtwerte sein.

Ni 0.07	Co 0.6
Mn 0.25	Zn 0.75
Cu 0.55	Fe 1.00

2. Analyse eines Gemischs bekannter Zusammensetzung nach der Rundfiltermethode mit eingeschnittenem Chromatographiepapier

Gehen Sie nach folgender Variation der Rundfiltermethode vor:



Markieren Sie mit Bleistift eine kreisförmige Startlinie 1 cm vom Mittelpunkt des Rundfilters entfernt. Achten Sie darauf, die für Ihr Problem geeignete Papiersorte zu verwenden! Schneiden Sie zwei Zungen von etwa 0.5 cm Breite bis in die Mitte des Rundfilters ein (Zeichnung). Zunge nicht knicken, da sonst der Lösungsmitteltransport nur schleppend erfolgt.

Bringen Sie wie vorher beschrieben das Ihnen vom Assistenten angegebene Gemisch wie in der Zeichnung dargestellt

in jedem Sektor auf die Startlinie auf. Legen Sie nach dem Trocknen das Rundfilter zur Entwicklung auf den entfetteten Rand eines Exsikkators. Dabei tauchen die Zungen in ein in entsprechender Höhe angebrachtes Wägegläschen ein, das mit dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch gefüllt ist. Bereiten Sie mit Hilfe des 10-ml-Meßzylinders nicht mehr als 20 ml Lösungsmittelgemisch! Zungen nicht knicken! Der Abstand zwischen Rundfilter und Lösungsmitteloberfläche sollte möglichst klein sein (1-2 cm). Das Besprühen nach der Entwicklung darf grundsätzlich nur im Abzug erfolgen, da in den Sprühmitteln teilweise sehr giftige Substanzen enthalten sind.

Co, Ni, Mn, Zn

Probelösung: je 0.1 M CoCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , ZnCl_2 in 1 N HCl

Papier: 2047

Laufmittel: Essigsäureethylester/n-Butanol/konz. HCl (45:30:25)

Laufzeit: 2 Std.

Reagenslösung: Nach dem Trocknen mit NH_3 räuchern; Rubeanwasserstoff/Salizylaldehyd/Alizarin S;

Ni blau, Mn braun mit violetter Saum, Co braun, anschließend mit Dithizon besprühen, Zn rosa.

R_f -Werte: $\text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni}$

Protokollführung

Das Protokoll muß beim bekannten Gemisch die Chromatographiebedingungen (Papier, Laufmittel, Laufzeit), die Nachweismethode und die R_f -Werte der Komponenten enthalten.

Bei der Legierung müssen die Hauptbestandteile (10 % - 100 %), die Nebenbestandteile (1 % - 10 %) und die Spuren (unter 1 %) angegeben werden.

Entsprechen die Chromatogramme, die dem Assistenten vorgelegt werden, nicht den Anforderungen, so sind die entsprechenden Arbeitsgänge zu wiederholen.

Schutzbrille tragen!



IX. Herstellung von Salzsäure- und Natronlauge-lösungen bekannten Titers

Einführung:

Für die Maßanalyse (Volumetrie) lassen sich Neutralisationsreaktionen, Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen, Redoxreaktionen usw. heranziehen, wenn die Vorgänge rasch und quantitativ ablaufen und wenn der Endpunkt der Reaktion sichtbar gemacht werden kann. Bei der Neutralisationsanalyse unterscheidet man Acidimetrie und Alkalimetrie. Dabei werden alkalisch reagierende Stoffe mit Säuren bzw. sauer reagierende Stoffe mit Basen titriert. Man verwendet in der Maßanalyse als Lösungen bekannten Gehalts meist 0.1 N Lösungen, manchmal verdünntere Lösungen.

Diese eingestellten Lösungen können in manchen Fällen durch Auflösen genau abgewogener Mengen analysenreiner Substanzen hergestellt werden. In anderen Fällen, wie bei der Herstellung eingestellter Salzsäure- bzw. Natronlauge-lösungen, ist man dagegen auf sog. Ur-titersubstanzen angewiesen. So läßt sich z.B. der Gehalt (Titer) einer Salzsäure bestimmen, indem man eine genau abgewogene Menge von analysenreinem Natriumcarbonat titriert. Benötigt man eine genau 0.1 N Salzsäurelösung, so bereitet man sich zunächst eine etwas konzentriertere Lösung, bestimmt den genauen Gehalt durch Titration mit Soda und verdünnt entsprechend. Man verzichtet jedoch häufig darauf, den Titer genau auf 0.1 N einzustellen, da sich alle Berechnungen statt mit 0.1 N auch mit dem ermittelten Faktor durchführen lassen. Als Berechnungsgrundlage für alle maßanalytischen Bestimmungen dient die Beziehung: gleiche Volumina verschiedener Normallösungen entsprechen einander.

Da beim Stehen reines Lösungsmittel an der Flaschenwand über der Lösung kondensieren kann und beim Herabfließen den oberen Teil der Lösung verdünnen kann, sind alle Titrierflüssigkeiten vor Gebrauch gründlich zu durchmischen. Bei allen Titrationen

ist dafür zu sorgen, daß der Bürettenauslauf groß genug zur genauen Volumenbestimmung ist. Bei 25-ml-Büretten sollte der Auslauf mindestens 8 ml, bei 10-ml-Büretten mindestens 3 ml betragen. Alle Titrationen sind so lange zu wiederholen, bis mehrere Bestimmungen zum gleichen Ergebnis führen. Da man meist den benötigten Auslauf nicht kennt, ist die erste Bestimmung unter Umständen weniger genau als die nachfolgenden.

Problemstellung

Jeder Praktikumsteilnehmer benötigt für die Versuche X, XI, XII, XV einen großen Vorrat an eingestellter Salzsäure und Natronlauge. Dazu werden je 800 ml etwa 0.1 N HCl- und 0.1 N NaOH-Lösungen hergestellt. Der Titer dieser Lösungen wird mit Hilfe von gegebenen 0.1 N NaOH- und 0.1 N HCl-Lösungen bestimmt.

Versuchsdurchführung

1. Herstellung einer eingestellten Salzsäurelösung

Zur Herstellung von 800 ml einer etwa 0.1 N Salzsäurelösung gibt man mit einer Meßpipette etwa 5.6 ml reine konz. HCl mit der Dichte 1.18 - 1.19 zu 800 ml destilliertem Wasser in eine mit Namen versehene 1-l-Standflasche und schüttelt gut durch. Die Normalität der Salzsäure wird durch Titration mit einer gegebenen 0.1 N NaOH-Lösung bestimmt.

Füllen Sie mit Hilfe eines kleinen Trichters eine trockene 25-ml-Bürette mit der soeben hergestellten Salzsäure. Dabei sollte die Bürette weiter als bis zur oberen Marke gefüllt werden. Anschließend lassen Sie einige Tropfen ablaufen (nicht in das Gefäß mit der etwa 0.1 N HCl zurückgeben!), bis auch das kurze Ablaufrohr der Bürette luftblasenfrei mit HCl gefüllt ist. Die Bürette muß nicht auf Null eingestellt werden, da nur die Differenz in ml des Bürettenstands vor und nach der Entnahme in die Berechnung eingeht. Füllen Sie entsprechend eine zweite 25-ml-Bürette mit der gegebenen 0.1 N NaOH-Lösung!

Bevor Sie zu titrieren beginnen, informieren Sie sich über die Farbänderung am Umschlagspunkt. Dazu geben Sie in 2 Reagenzgläser etwa 3-4 ml verdünnte H_2SO_4 , setzen je 2 Tropfen Indikatorlösung zu (Methylrot bzw. Phenolphthalein) und geben mit Hilfe einer Tropfpipette unter Umschütteln langsam verdünnte NaOH bis zum Umschlag zu. Die Säuren und die Natronlauge werden hierzu aus Standflaschen entnommen.

Nun lassen Sie aus der Bürette mit der ungefähr 0.1 N HCl-Lösung 10-20 ml (eine genau abgemessene Menge!) in einen 300-ml-Erlenmeyer-Weithalskolben laufen. Vor dem Ablesen der Bürette nach der Entnahme, die etwa 1 Minute dauern sollte, warten Sie 1-2 Minuten, um Nachlaufen der Flüssigkeit in der Bürette zu ermöglichen. Streifen Sie die Bürettenspitze am Erlenmeyer-Kolben ab und spülen Sie die Gefäßwand des Erlenmeyer-Kolbens mit etwa 20 ml dest. Wasser ab. Dann geben Sie 2-3 Tropfen des Indikators Methylrot zur Lösung.

Zur Titration legen Sie unter den Kolben ein Stück weißes Papier, um Farbänderungen besser erkennen zu können. Die erste Probe wird etwas schneller titriert, um den ungefähren Verbrauch zu ermitteln. Dazu lassen Sie die Natronlauge zügig zutropfen (nicht zufließen) und schwenken den Kolben dabei leicht mit der Hand. Kurz vor Erreichen des Umschlags (erkennbar daran, daß eine an der Eintropfstelle auftretende Farbänderung beim Umschwenken nur langsam verschwindet) wird nochmals die Gefäßwand mit dest. Wasser abgespült und nun langsamer bis zum Umschlag titriert. Vor dem Ablesen der Bürette warten Sie nun ein bis zwei Minuten, um Nachlaufen der Flüssigkeit in der Bürette zu ermöglichen. Notieren Sie sich nun den Verbrauch. Bei einer zweiten und dritten Titration wird, nachdem der ungefähre Verbrauch bekannt ist, anfangs zügig, in der Nähe des Äquivalenzpunkts sehr langsam unter ständigem Umschwenken titriert.

Die Büretten müssen sauber (insbesondere fettfrei) und trocken sein. Stellen Sie beim Titrieren fest, daß die Lösung nicht sauber von der Gefäßwand der Büretten abläuft, so müssen sie wie in Versuch III beschrieben gereinigt werden. Beachten Sie bitte, daß unverbrauchte Maßlösungen (z. B. aus Büretten) nicht in die Vorratsgefäße zurückgegeben werden, um jede Verfälschung des Titors der eingestellten Lösungen in den Vorratsgefäßen zu vermeiden.

Wiederholen Sie die Titration mehrmals. Der Natronlaugeverbrauch sollte für alle Titrationsen um nicht mehr als 0.5 % differieren. Wenn der Titer Ihrer Salzsäure nicht stimmt, können Sie die Fehlergrenzen nicht einhalten, die für die Versuche X, XI, XII, XV festgelegt sind.

2. Herstellung einer eingestellten Natronlauge

In eine mit Namen versehene 1 l-Standflasche mit PVC-Stopfen gibt man 800 ml destilliertes Wasser und etwa 3.6 g Ätznatronplättchen (p. A. = zur Analyse), die in einem Wägegläschen abgewogen wurden.

Man verschließt und mischt gründlich. Sobald die sich erwärmende Lösung wieder Raumtemperatur erreicht hat, entnimmt man ihr für die einzelnen Titrationsen je 10-20 ml und titriert mit der vorher eingestellten Salzsäure wie bei der Titration der Salzsäure mit 0.1 N Natronlauge (Indikator Methylrot).

Um die Bildung von Natriumcarbonat mit dem CO_2 der Luft zu verhindern, werden die NaOH-Flaschen stets rasch wieder verschlossen.

Auswertung und Protokollführung

Da 1 Äquivalent Natronlauge 1 Äquivalent Salzsäure entspricht, ergibt sich der Faktor der hergestellten Salzsäure aus dem Quotienten ml Auslauf an 0.1 N Natronlauge/ml Salzsäure. Dieser Quotient, der "Faktor" der eingestellten Salzsäure, gibt an, um wieviel die eingestellte Salzsäure konzentrierter (oder verdünnter) als 0.1 N ist. So beträgt z. B. bei einem Faktor von 1.012 die Normalität der Salzsäure 0.1012 usw.

Führen Sie eine ähnliche Berechnung zur Bestimmung des Faktors und der Normalität der Natronlauge durch!

Beantworten Sie zusätzlich folgende Frage:

Wie müssen Sie vorgehen, wenn Sie ausgehend von der Salzsäure bzw. der Natronlauge mit den von Ihnen festgestellten Faktoren genau 0.1 N Salzsäure bzw. 0.1 N Natronlauge herstellen wollten?

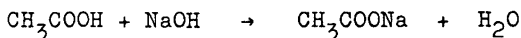
X. Säure-Base-Titration einer starken und einer schwachen
Säure mit verschiedenen Indikatoren. Verdrängungs-
titration von Salzen

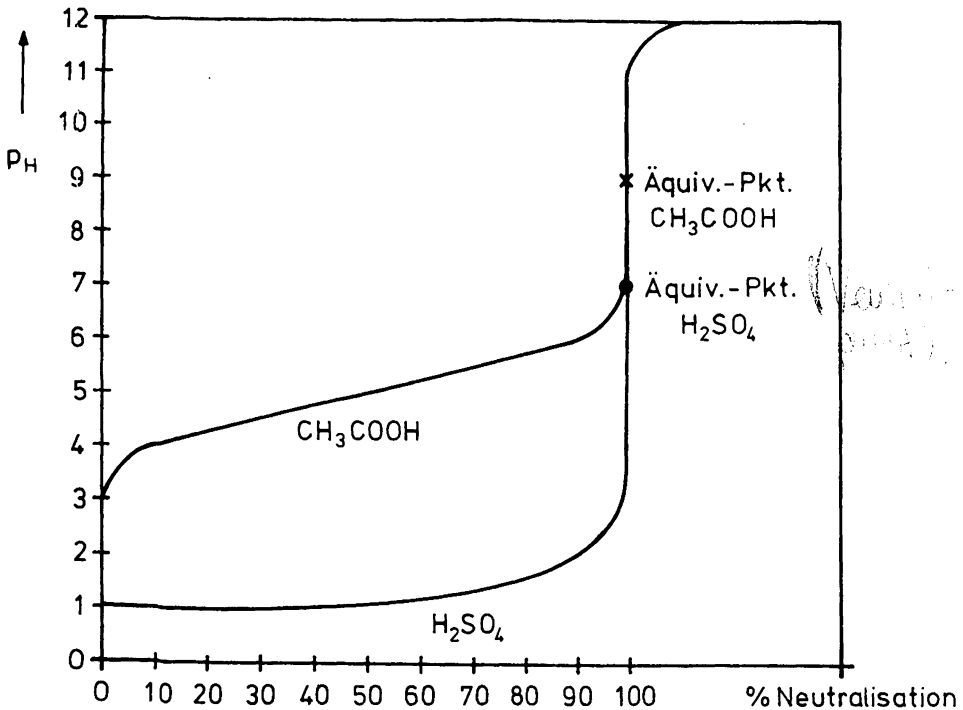
Einführung:

Zur quantitativen Bestimmung einer Substanz verwendet man häufig die Maßanalyse (Volumetrie). Sie beruht darauf, daß man zur Lösung der zu bestimmenden Substanz eine Maßlösung bekannten Titers gibt, die mit der Analysenprobe rasch und quantitativ reagiert. Für die Maßanalyse geeignet sind nur Reaktionen, die eine genaue Bestimmung des ^{wakt}Endprodukts (Äquivalenzpunkt) ermöglichen.

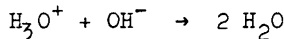
Zur Endpunktsbestimmung kann man sich verschiedener Methoden bedienen: durch Indikatoren bewirkte Farbänderungen, Messung einer sich ändernden physikalischen Größe, Bildung oder Auflösung eines Niederschlags usw. Bei der Acidimetrie und Alkalimetrie werden meist Säure-Base-Indikatoren verwendet. Dies sind schwache Säuren oder Basen, die in undissoziierter Form anders gefärbt sind als ihre Ionen. Entscheidend für die Wahl eines Indikators ist sein Umschlagsbereich, d. h. dasjenige p_H -Gebiet, in dem sich die Farbe ändert. Der Äquivalenzpunkt der Reaktion sollte im Umschlagsbereich des Indikators liegen.

Die Änderung des p_H -Wertes während einer Titration geht aus der Titrationskurve hervor. Sie gibt die Änderung des p_H -Wertes in Abhängigkeit von der Menge an zugesetzter Maßlösung wieder. Die Kurven für die Titration von 0.1 N Schwefelsäure bzw. 0.1 N Essigsäure mit 0.1 N NaOH finden Sie in beiliegender Skizze.

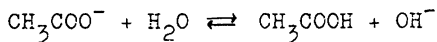




Acidimetrie und Alkalimetrie beruhen auf folgendem Neutralisationsvorgang:

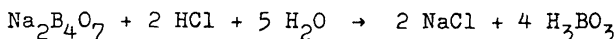


Am Äquivalenzpunkt der Titration von H_2SO_4 mit NaOH liegt eine neutral reagierende Lösung von Na_2SO_4 vor. Im Gegensatz zur starken Säure H_2SO_4 ist Essigsäure eine schwache Säure. Die am Äquivalenzpunkt vorhandene Natriumacetatlösung reagiert infolge Hydrolyse alkalisch. Das Acetat-Ion wirkt dabei gemäß folgender Gleichung als Anion-Base:



Der Äquivalenzpunkt der Essigsäuretitration liegt demnach im alkalischen Gebiet.

Neben starken und schwachen Säuren und Basen lassen sich mit Hilfe der Neutralisationsanalyse auch Salze quantitativ bestimmen, wenn sie durch Hydrolyse stark sauer oder alkalisch reagieren, wie z. B. Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Bei Säurezugabe setzt sich die Boraxlösung nach folgender Gleichung um:



Dabei entsteht Borsäure H_3BO_3 ($p_K = 9.2$). Am Äquivalenzpunkt liegt also eine sauer reagierende Borsäurelösung vor. Der Indikator muß so gewählt werden, daß ein Unterschreiten des p_H -Werts einer verdünnten Borsäurelösung bei Salzsäurezugabe über den Äquivalenzpunkt hinaus sichtbar wird. Da bei dieser Reaktion die schwache Borsäure durch die starke Salzsäure aus ihrer Verbindung verdrängt wird, spricht man wie bei anderen Säure-Base-Titrationen von stark sauer oder alkalisch reagierenden Salzen von Verdrängungstitration.

Ein anderes Beispiel für eine Verdrängungstitration wäre die Bestimmung von NaCN mit Salzsäure ($p_K \text{ HCN} = 9.1$). Kohlensäure, H_2CO_3 , ist eine wesentlich stärkere Säure ($p_K = 6.5$); der Äquivalenzpunkt bei der Verdrängungstitration von Soda mit Salzsäure liegt daher im sauren Bereich. Durch Aufkochen der Lösung läßt sich jedoch in diesem Fall CO_2 vertreiben. Dadurch wird der p_H -Wert gegen den Neutralpunkt zu verschoben. Essigsäure ($p_K = 4.7$) ist bereits eine so starke Säure, daß ihre Salze durch Verdrängungstitration nicht mehr gut zu bestimmen sind.

Problemstellung:

Durch Titration mit Natronlauge wird der Gehalt an Schwefelsäure bzw. Essigsäure in 2 unbekannten Analysenproben bestimmt. Als Indikatoren werden in beiden Fällen Methylrot und Phenolphthalein eingesetzt und auf ihre Eignung zur Endpunktsanzeige geprüft. Durch Titration mit Salzsäure wird der Gehalt einer Boraxlösung unter Verwendung des Mischindikators Bromkresolgrün/Methylrot ermittelt. Bei Überschreitung einer Fehlergrenze von 2 % bei der Schwefelsäurebestimmung bzw. 3 % bei der Essigsäure- und Boraxbestimmung müssen die entsprechenden Analysen wiederholt werden.

Durchführung der Versuche

1. Titration von Schwefelsäure mit Natronlauge

In einem 250-ml-Meßkolben mit Schliffstopfen, den Sie am Ende des letzten Praktikumsversuchs bereitgestellt haben, erhalten Sie eine Probe H_2SO_4 . Der Meßkolben wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt, mit dem Stopfen verschlossen und mehrere Minuten lang gründlich geschüttelt. Dann füllen Sie 0.1 N Natronlauge in eine trockene 25-ml-Bürette.

Nun entnehmen Sie dem Meßkolben mit Hilfe einer 25-ml-Vollpipette und eines Peleusballs 25 ml der Lösung und füllen diese in einen 300-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben, indem Sie den Kolben schräg halten und mit der Spitze der Pipette die Glaswand berühren, so daß die Lösung an der Wand herunterläuft. Nachdem die gesamte Lösung ausgelaufen ist, halten Sie die Spitze der Pipette noch ca. 15 Sekunden an der Gefäßwand, um gutes Nachlaufen zu ermöglichen. Die Pipette darf nicht ausgeblasen werden! Spülen Sie nun die Gefäßwand (nicht die Pipette!) mit etwa 20 ml dest. Wasser ab und geben Sie zur Lösung 2-3 Tropfen Indikatorlösung.

Wegen der Bedeutung der Titration ist das bereits in Versuch IX beschriebene Vorgehen im folgenden nochmals genau erläutert:

Zur Titration legen Sie unter den Kolben ein Stück weißes Papier, um Farbänderungen besser erkennen zu können. Die erste Probe wird etwas schneller titriert, um den ungefähren Verbrauch zu ermitteln. Dazu lassen Sie die Natronlauge zügig zutropfen (nicht zufließen) und schwenken den Kolben dabei leicht mit der Hand. Kurz vor Erreichen des Umschlags (erkennbar daran, daß eine an der Eintropfstelle auftretende Farbänderung beim Umschwenken nur langsam verschwindet) wird nochmals die Gefäßwand mit dest. Wasser abgespült und nun langsamer bis zum Umschlag titriert. Vor dem Ablesen der Bürette warten Sie nun ein bis zwei Minuten, um Nachlaufen der Flüssigkeit in der Bürette zu ermöglichen. Notieren Sie sich nun den Verbrauch. Bei einer zweiten und dritten Titration wird,

nachdem der ungefähre Verbrauch bekannt ist, anfangs zügig, in der Nähe des Äquivalenzpunkts sehr langsam unter ständigem Umschwenken titriert. Meßkolben und Titrierkolben müssen frei von Säure- oder Basespuren sein, jedoch schadet dest. Wasser in den Geräten nicht.

Pipette und Bürette müssen sauber (insbesondere fettfrei) und trocken sein. Stellen Sie beim Titrieren und Pipettieren fest, daß die Lösung nicht sauber von der Gefäßwand der Büretten und Pipetten abläuft, so müssen sie wie in Versuch III beschrieben gereinigt werden.

Titrieren Sie je 3 Proben der Schwefelsäure mit dem Indikator Methylrot (Umschlagsbereich p_H 4.2 - 6.2) und mindestens eine Probe mit dem Indikator Phenolphthalein (Umschlagsbereich p_H 8.0 - 9.8). Die daraus berechneten Werte für den Schwefelsäuregehalt sollen um nicht mehr als 1 % voneinander differieren. Andernfalls ist die Titration weiterer Proben erforderlich, bis Sie drei Werte für den Säuregehalt haben, die nur innerhalb von 1 % voneinander abweichen.

2. Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Mindestens 1 Tag vorher wird ein 250-ml-Meßkolben bereitgestellt. Bei der Titration wird entsprechend 1. verfahren. Wenn Sie mindestens 3 innerhalb von 1 % übereinstimmende Werte unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein erhalten haben, titrieren Sie eine Probe mit dem Indikator Methylrot und notieren Sie Ihre Beobachtungen.

3. Titration von Boraxlösung mit Salzsäure

Mindestens 1 Tag vorher wird ein 100-ml-Meßkolben bereitgestellt. Es wird wie unter 1. beschrieben verfahren unter Verwendung der eingestellten Salzsäure als Titrierflüssigkeit und des Mischindikators Bromkresolgrün/Methylrot. Vermeiden Sie bei der Borax-Titration zunächst jeden Zusatz von dest. Wasser. Erst gegen Ende der Titration wird die Gefäßwand des Erlenmeyer-Kolbens kurz mit dest. Wasser abgespült.

Auswertung und Protokollführung

Geben Sie für jedes Säure- bzw. Base-Indikatorpaar getrennt an: Menge des verwendeten Indikators, Farbe der Lösung zu Beginn und am Ende der Titration, Verbrauch an NaOH bzw. HCl (mindestens 3 Werte).

Aus den innerhalb von 1 % übereinstimmenden Werten des Verbrauchs für jede der drei verschiedenen Bestimmungen wird das arithmetische Mittel gebildet und daraus mit Hilfe der folgenden Beziehungen der Gehalt einer 25-ml-Probe berechnet.

1 ml 0.1 N NaOH entspricht 0.1 mMol NaOH, entspricht 0.1 mMol CH_3COOH , entspricht 0.05 mMol H_2SO_4 und 1 ml 0.1 N HCl entspricht 0.05 mMol $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Rechnen Sie in mg um mit Hilfe folgender Werte für die relativen Atomgewichte: H 1.008; O 15.999; S 32.064; C 12.011; B 10.811; Na 22.99. Durch Multiplikation mit 10 (250-ml-Meßkolben!) bzw. 4 (100-ml-Meßkolben!) erhalten Sie Ihr Analysenergebnis, das Sie in mg H_2SO_4 , CH_3COOH bzw. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in Ihrem Praktikumsheft angeben.

Diskutieren Sie kurz folgende Punkte:

- Erklären Sie anhand der Titrationskurven, ob bei allen durchgeführten Versuchen die verwendeten Indikatoren geeignet waren
- Wie würde das Ergebnis beeinflusst, wenn statt 3 Tropfen Indikatorlösung 3 ml (etwa die 25fache Menge) verwendet würden?
- Wieviel ml 0.1 N NaOH sind zur Titration von 245.3 mg Schwefelsäure in 100 ml Wasser erforderlich? Geben Sie die Konzentration der am Äquivalenzpunkt vorliegenden Natriumsulfatlösung in mol/l an (Rechengang!).

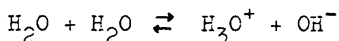
XI. Bestimmung des p_{K_S} -Wertes einer unbekannten schwachen Säure.

Herstellung und Titration einer Pufferlösung

1. p_{K_S} -Wert:

Einführung:

Auch reinstes, mehrfach in Pt-Gefäßen destilliertes Wasser besitzt eine zwar kleine, aber noch meßbare Leitfähigkeit. Es müssen also in reinem Wasser Ionen in geringer Konzentration vorhanden sein:



Diese Reaktion ist reversibel und führt zu einem stark auf der linken Seite liegenden Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist nicht nur in reinem Wasser, sondern auch in allen wäßrigen Lösungen vorhanden, also überall dort, wo ein Protonenübergang von H_2O -Molekülen auf andere H_2O -Moleküle möglich ist.

In Lösungen kann die Konzentration an H_3O^+ - und OH^- -Ionen durch Zusatz von Säure oder Base in weitem Maß verändert werden. Die Konzentration an H_2O -Molekülen (etwa 55.55 Mol/l) bleibt jedoch in verdünnten Lösungen praktisch konstant.

Nach dem MWG gilt also:

$$\frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2} = K$$

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

(K_w bei 22°C: 10^{-14})

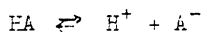
In verdünnten wäßrigen Lösungen ist das Produkt aus H_3O^+ - und OH^- -Ionenkonzentration konstant.

In neutralen Lösungen sind $[H_3O^+]$ und $[OH^-]$ gleich groß. In sauren Lösungen überwiegt die H_3O^+ -Ionenkonzentration, in basischen die der OH^- -Ionen. Durch Angabe einer dieser Kon-

zentrationen wird der Charakter einer verdünnten Lösung eindeutig beschrieben. Der negative dekadische Logarithmus der $[\text{H}_3\text{O}^+]$ -Konzentration wird als p_{H} -Wert bezeichnet.

$$p_{\text{H}} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Die Stärke einer Säure HA hängt davon ab, wie leicht die Säure H^+ -Ionen abgibt. Ein quantitatives Maß der Säurestärke ist die Gleichgewichtskonstante folgender Reaktion:



Dieser Vorgang findet aber tatsächlich nicht statt, da freie H^+ -Ionen in kondensierten Phasen nicht existent sind. Die Protonen werden auf eine Base übertragen, beim Auflösen einer Säure HA in Wasser auf die Base H_2O .

Bei Anwendung des MWG ergibt sich:



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K$$

In verdünnten Lösungen ist $[\text{H}_2\text{O}]$ konstant, es gilt also:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_{\text{S}}$$

Die Konstante K_{S} wird Säurekonstante oder Dissoziationskonstante einer Säure genannt und kennzeichnet die Stärke dieser Säure. (Analoges gilt für Basen).

Starke Säuren (z. B. HCl , H_2SO_4 , CF_3COOH) besitzen große Säurekonstanten, schwache Säuren (z. B. HClO , HCN , CH_3COOH und die meisten organischen Säuren) sehr kleine. Der negative dekadische Logarithmus der Säuredissoziationskonstante wird als $p_{K_{\text{S}}}$ -Wert bezeichnet.

Sehr starke Säuren HA reagieren mit H_2O praktisch vollständig; ihre wässrigen Lösungen enthalten nahezu ausschließlich H_3O^+ -Ionen und die korrespondierende Base A^- .

Bei schwachen Säuren enthält die Lösung neben H_3O^+ - und A^- -Ionen auch undissoziierte Säuremoleküle HA.

Wenn die Konzentrationen an undissoziierter Säure HA und an konjugierter Base A^- gleich groß sind, wird das Verhältnis

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1.$$

Dann gilt:

$$K_S = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$p_{K_S} = p_H$$

K_S kann damit durch p_H -Messung bestimmt werden.

Problemstellung:

Zur Ermittlung des p_{K_S} -Wertes einer unbekannten schwachen Säure werden zunächst mehrere Proben der Säure mit eingestellter Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Anschließend wird eine Probe halb neutralisiert und der p_H -Wert dieser Lösung gemessen, der zahlenmäßig gleich dem p_{K_S} -Wert der Säure ist.

Schutzbrille tragen!



Durchführung der Versuche

Von der ausgegebenen schwachen Säure werden zwischen 50 und 100 mg im Wägeschiffchen genau abgewogen. Die Säure wird in einem Becherglas unter Erwärmen in etwa 100 ml dest. Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung quantitativ in einen 250-ml-Meßkolben überführt. Der Meßkolben wird mit dest. H_2O bis zur Marke gefüllt und geschüttelt. 50 ml dieser Lösung werden in einen Weithals-Erlenmeyer-Kolben pipetiert und 2-3 Tropfen der aufstehenden Phenolphthalein-Lösung zugesetzt.

Man titriert die Probe mit 0.01 N Natronlauge (oder einer Natronlauge ähnlicher aber bekannter Konzentration) aus einer 25-ml-Bürette bis zur gerade bleibenden schwachen Rosafärbung und notiert den Auslauf an NaOH. Die Titration wird mit einer zweiten und dritten 50-ml-Probe wiederholt (Mittelwert!). Die etwa 0.01 N NaOH stellen Sie sich durch genaues Einpipettieren von 10 ml der in Versuch IX eingestellten etwa 0.1 N NaOH-Lösung in einen 100-ml-Meßkolben und anschließendes Auffüllen mit dest. Wasser her.

In einen weiteren Erlenmeyer-Kolben bringt man mit der Pipette 50 ml der Säurelösung ein, fügt genau die Hälfte der bei der Neutralisation verbrauchten 0.01 N NaOH hinzu und schüttelt mehrmals gut durch. Die halbneutralisierte Probe gießt man in ein hohes Becherglas um und mißt mit dem aufstehenden p_H -Meter in Gegenwart des Assistenten den p_H -Wert der Lösung.

Auswertung und Protokollführung:

Berechnen Sie ausgehend vom Massenwirkungsgesetz K_S und p_{K_S} der unbekannten schwachen Säure!

Berechnen Sie aus der Einwaage an Säure und der zu ihrer Neutralisation notwendigen Menge 0.01 N Natronlauge die Äquivalentmasse der unbekannten Säure!

2. Puffer:

Eine Lösung, deren p_H -Wert sich bei Zugabe von Säure oder Base nicht wesentlich ändert, wird als Pufferlösung bezeichnet. Eine Pufferlösung besteht entweder aus einer schwachen Säure und einem Salz dieser Säure oder einer schwachen Base und einem Salz dieser Base. Vielverwendete Puffer sind der Acetatpuffer (CH_3CO_2H/CH_3CO_2Na) und der Ammoniakpuffer (NH_4Cl/NH_3). Bei Kenntnis von K_S , $[HA]$ und $[A^-]$ kann man den p_H -Wert einer Pufferlösung mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes berechnen:

$$K_S = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = K_S \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Die beiden Größen $[HA]$ und $[A^-]$ können durch die vorgegebene Säure- oder Salzkonzentration ersetzt werden, wenn man zwei Vereinfachungen vornimmt:

- Die geringfügige Dissoziation der schwachen Säure HA in H_3O^+ und A^- wird vernachlässigt. Sie beträgt z. B. für eine 0.1 N CH_3COOH -Lösung ($K_S \sim 10^{-5}$) etwa 1 %.
- Die geringfügige Reaktion der Anionen A^- der schwachen Säure mit dem Wasser bleibt unberücksichtigt.

Pufferlösungen, für die $[HA] = [A^-]$, nennt man äquimolare Pufferlösungen. Ihr p_H -Wert ist gleich dem p_{K_S} -Wert der schwachen Säure. Sie sind wirksam gegenüber Säure- und Basezusatz. Der Pufferbereich umfaßt 2 p_H -Einheiten ($p_H = p_{K_S} \pm 1$). Er reicht etwa vom Verhältnis $\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{1}{10}$ bis zu $\frac{10}{1}$. Bei noch größeren oder kleineren Werten für das Verhältnis $\frac{[HA]}{[A^-]}$ ändert sich der p_H -Wert bei Zugabe von Säuren und Basen stark. Der Puffer ist erschöpft.

Pufferlösungen sind gegen Verdünnen innerhalb weiter Grenzen unempfindlich, da sich dabei das Verhältnis $\frac{[HA]}{[A^-]}$ nicht nennenswert verändert.

Problemstellung:

Eine Pufferlösung von bestimmtem p_H -Wert wird durch Mischung einer gegebenen Essigsäuremenge mit der berechneten Menge Natriumacetat hergestellt. Die Pufferlösung wird mit eingestellter NaOH- bzw. HCl-Lösung titriert. Die Änderung des p_H -Wertes während der Titration wird mit einem p_H -Meter gemessen.

Durchführung der Versuche:

Es werden 250 ml eines Essigsäure-Natriumacetat-Puffers mit einem vom Assistenten festzulegenden p_H -Wert hergestellt. Die dabei zu verwendende Essigsäure ist 1 N ($p_{K_S} = 4.75$).

Nach dem MWG gilt:

$$[H_3O^+] = K_S \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

also:
$$p_H = p_{K_S} - \log[HA] + \log[A^-]$$

für Essigsäure:
$$p_H = 4.75 - \log[CH_3COOH] + \log[CH_3COO^-].$$

Man gibt 125 ml der 1 N Essigsäure (2x50 ml, 1x25 ml-Pipette!) in den 250-ml-Meßkolben und fügt die nach obiger Gleichung notwendige Menge Natriumacetat hinzu. Berechnen Sie die für den von Ihnen einzustellenden p_H -Wert nötige Na-acetat-Menge (rel. Atomgewichte: H 1.008; C 12.011; O 15.999; Na 22.99). Wägen Sie nach Bestätigung der Richtigkeit Ihrer Berechnung durch den Assistenten genau ein! Der Meßkolben wird fast bis zum Hals mit dest. Wasser gefüllt und gut geschüttelt bis sich alles $NaCH_3COO$ gelöst hat. Nun füllt man den Meßkolben bis zur Marke mit dest. Wasser auf.

50 ml der Pufferlösung werden in ein hohes 100-ml-Becherglas pipettiert. Der p_H -Wert der Lösung wird mit dem p_H -Meter kontrolliert. Nun titriert man in Anwesenheit des Assistenten diese Pufferlösung mit 1 N NaOH und mißt nach Zugabe von 2 ml Lauge

den p_H -Wert. Man wiederholt die Zugabe von genau 2 ml 1 N NaOH und die p_H -Messung bis sich der p_H -Wert stark ändert (3-10 Meßpunkte).

Eine zweite 50-ml-Probe des Puffers wird analog mit 1 N HCl titriert.

Auswertung und Protokollführung:

Beschreiben Sie die Berechnung der für den von Ihnen geforderten p_H -Wert benötigten Natriumacetat-Menge!

Tabellieren Sie die bei der Titration der Pufferlösungen mit 1 N NaOH bzw. 1 N HCl gemessenen p_H -Werte und die zugesetzten Mengen an NaOH und HCl!

Übertragen Sie die Meßpunkte auf Millimeterpapier (Abszisse 1 cm = 2 ml zugesetzter NaOH bzw. HCl; Ordinate 1 cm = 1 p_H -Einheit)!

Diskutieren Sie die erhaltene Kurve in Verbindung mit den anderen Kurven aus den Versuchen der übrigen Mitglieder der Gruppenthälfte, der Sie zugeteilt waren!

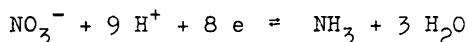
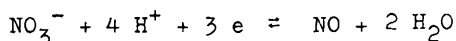
Schutzbrille tragen!



XII. Quantitative Bestimmung von Stickstoff in Nitrat

Einführung:

Nitrat wird im schwach sauren Medium zu NO, im Neutralen und Alkalischen zu NH₃ reduziert.



NO₃⁻ wird quantitativ zu NH₃ reduziert, wenn man naszierenden Wasserstoff darauf einwirken läßt. Diese Reaktion wird zur quantitativen Bestimmung von Stickstoff in Nitraten verwendet. Das gebildete NH₃ wird dabei in einer abgemessenen Menge eingestellter Salzsäure aufgefangen. Anschließend wird der Überschuß an Salzsäure zurücktitriert. Da alle Metallnitrats in Wasser leichtlöslich sind, ist eine gravimetrische Nitratbestimmung nicht möglich.

Erzeugt man den naszierenden Wasserstoff, wie dies früher üblich war, aus Zink oder Aluminium (Devarda'sche Legierung) mit Natronlauge, so gelangen häufig feine Sprühnebel der stark alkalischen Lösung beim Überdestillieren des Ammoniaks in die Vorlage und täuschen so eine höhere OH⁻-Konzentration vor als der überdestillierten Menge NH₃ entspricht. Durch Verwendung von Tropfenfängern an den Destillationsbrücken kann das Übergehen der Sprühnebel zum größten Teil verhindert werden.

Von derartigen Fehlern ist das von Arnd angegebene Verfahren frei, bei dem die Reduktion mit Hilfe einer leicht pulverisierbaren Legierung (Arnd'sche Legierung 40 % Mg, 60 % Cu) bei anfänglich schwach saurer Lösung erfolgt. Beim Auflösen der Legierung stellt sich in Gegenwart von MgCl₂ eine Wasserstoffionenkonzentration ein (p_H ~ 7.4), bei der die Reduktion glatt vonstatten geht und zugleich ein hinreichender

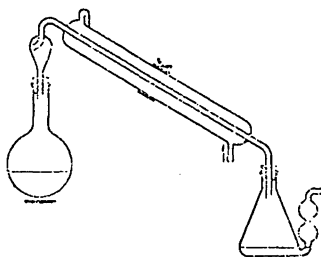
Anteil des gebildeten Ammoniaks als flüchtige, freie Base vorliegt. Die Verflüchtigung von NH_3 beginnt bereits bei $\text{pH} = 6$. Der Stickstoffgehalt organischer Aminoverbindungen läßt sich mit ähnlichen Verfahren bestimmen (Stickstoff nach Kjeldahl). Die Substanz wird mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen; dann wird die Lösung alkalisch gemacht und das gebildete NH_3 quantitativ mit einem Wasserdampfstrom in eingestellte HCl geleitet. Die verbrauchte HCl -Menge wird durch Rücktitration bestimmt.

Problemstellung:

Zur Ermittlung der unbekannten Konzentration einer gegebenen Nitrat-Lösung wird NO_3^- zu NH_3 reduziert. NH_3 wird quantitativ in eine vorgelegte eingestellte HCl -Lösung destilliert. Anschließend wird die überschüssige HCl -Menge zurücktitriert. Die Bestimmung ist so lange zu wiederholen, bis sie auf $\pm 2\%$ genau ist.

Durchführung der Versuche

100-ml-Meßkolben zur Entgegennahme der Nitrat-Lösung bereitstellen! Die Apparatur besteht aus einem 500-ml-Rundkolben, an den man mittels eines Schliffs einen mit dem Kühler verbundenen Aufsatz



anschließt, der verhüten soll, daß bei der Destillation Tröpfchen der Flüssigkeit vom Dampfstrom in den Kühler und in die Vorlage mitgerissen werden. Ein zweiter Schliff verbindet das Ende des Kühlrohrs mit einer geeigneten Vorlage, die ein Zurücksteigen des Destillats verhindert und die Absorption des gebildeten NH_3 gewährleistet.

In die Vorlage gibt man genau 50 ml der in Versuch IX eingestellten etwa 0.1 N Salzsäure, einige Tropfen Mischindikator und so viel Wasser, daß die Öffnung zum Kugelansatz gerade abgeschlossen ist. Durch das Erhitzen des Destillationsgutes kann HCl-Lösung zum Teil aus dem Kugelgefäß herausgedrückt werden, insbesondere gegen Ende der Destillation, wenn es sich weitgehend gefüllt hat. Um diese eventuell herausgedrückte HCl-Lösung aufzufangen, stellt man den für die Titration vorgesehenen 500-ml-Erlenmeyer-Kolben unter den Ansatz des Kugelgefäßes.

Nachdem Brücke und Auffanggefäß aufgebaut sind, überführt man die gesamte Lösung (entsprechend 0.3-0.4 g KNO_3) quantitativ aus dem 100-ml-Meßkolben in den 500-ml-Rundkolben. Man versetzt mit 250 ml dest. Wasser, 10 ml einer Lösung, die 20 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1 % $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ enthält sowie mit 5 g sehr fein gepulverter Arnd'scher Legierung (Pulvertrichter), schließt sofort an die Brücke an (NH_3 -Entwicklung beginnt!) und destilliert nun langsam, bis im Laufe einer Stunde etwa zwei Drittel der Flüssigkeit übergegangen sind. Dabei erhitzt man mit einem Bunsenbrenner. Der Drahtaufleger auf dem Dreifuß sollte einige mm vom 500-ml-Rundkolben entfernt sein (Luftbad). Nach Beendigung der Destillation entfernt man die Vorlage, spült deren Wandungen sowie den absteigenden Teil des Kühlrohres samt Schliff mit wenig Wasser ab und titriert die überschüssige Säure mit der in Versuch IX eingestellten etwa 0.1 N NaOH-Lösung bis zum Umschlag nach farblos; beim folgenden Tropfen muß der Mischindikator nach Grün umschlagen.

Achtung: Wenn die Schliffe der Apparatur nicht dicht sind, kann NH_3 beim Destillieren entweichen, und es wird zu wenig NH_3 gefunden! Man fettet beim Zusammenstellen einer Apparatur nur den Kernschliff, und zwar nur die Hälfte, die den größeren Durchmesser hat, mit so viel farblosem Silikonfett, daß beim Eindrücken in den Hülsenschliff gerade ein zusammenhängender Fettfilm zwischen den beiden Schliffen entsteht. Fettüberschuß ist zu vermeiden. Alle Schliffe werden durch die an den Haken anzubringenden Federn fest zusammengehalten. Die Apparatur wird nur an einer Stelle fest eingespannt.

Protokollführung:

Berechnen Sie aus dem Verbrauch an 0.1 N HCl (vorgelegte Menge - zurücktitrierte Menge) den KNO_3 -Gehalt der gegebenen Lösung (rel. Atomgewichte: N 14.008; O 15.999; K 39.102)!

Schutzbrille tragen!



15 ml

285 ml

XIII. Quantitative Bestimmung von Chlorid durch Gravimetrie und durch Fällungstitration nach Mohr

1. Gravimetrie

Einführung:

Bezüglich Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt siehe Versuch VII. Silberchlorid AgCl ist ein schwerlösliches Salz. Bei Vereinigung von Ag^+ -enthaltenden Lösungen mit Cl^- -enthaltenden Lösungen fällt festes AgCl aus, bis das Löslichkeitsprodukt von AgCl erreicht ist.

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L_{\text{AgCl}} = 1.4 \cdot 10^{-10}$$

Die Konzentration an Ag^+ und Cl^- über festem AgCl beträgt etwa $10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$. Bei Zugabe einer Cl^- -Lösung zu einer gesättigten Lösung von AgCl muß nach dem Löslichkeitsprodukt die Ag^+ -Konzentration abnehmen. Ganz allgemein wird die Löslichkeit eines Salzes bei Zusatz von gleichionigen Salzen gegenüber der Löslichkeit in reinem Wasser herabgesetzt, wie auch die Fällung von NaCl aus einer gesättigten NaCl -Lösung mit konz. HCl in Versuch VII zeigte. Bei leicht löslichen Salzen wird meist die Löslichkeit (die in der Volumeneinheit gelöste Menge in Gramm) angegeben; bei schwer löslichen Salzen ist die Angabe des Löslichkeitsprodukts gebräuchlicher.

Die Fällungsreaktion von Ag^+ - mit Cl^- -Ionen kann zur quantitativen Bestimmung sowohl von Cl^- - als auch von Ag^+ -haltigen Substanzen herangezogen werden. Auch Br^- und I^- können mit Ag^+ gravimetrisch bestimmt werden, nicht dagegen F^- , da AgF in Wasser leicht löslich ist. Fällungsreaktionen lassen sich dann für gravimetrische Bestimmungen verwenden, wenn die gebildeten Niederschläge schwer löslich sind und eine genau definierte Zusammensetzung haben und wenn die Lösungen nicht zur Übersättigung neigen. Die Niederschläge sollen gut filtrierbar sein und Lösungsmittel sowie Fremdionen nicht nennenswert einschließen. Das Gesamtgewicht des Niederschlags sollte möglichst groß sein im Verhältnis zum zu bestimmenden Bestandteil.

Problemstellung:

Zur Bestimmung des Cl^- -Gehalts einer Lösung wird mit einem geringen Überschuß an Ag^+ gefällt. Der Niederschlag von AgCl wird filtriert, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus dem Gewicht des Niederschlags wird die Cl^- -Menge der gegebenen Lösung berechnet.

Die Bestimmung ist zu wiederholen, wenn eine Fehlergrenze von $\pm 2\%$ überschritten wird.

Durchführung der Versuche:

Sie erhalten in einem 250-ml-Meßkolben eine Chlorid-Lösung unbekannter Konzentration.

Der Meßkolben wird mit dest. Wasser so weit aufgefüllt, daß der Meßstrich mit dem Flüssigkeitsmeniskus übereinstimmt. Nach mehrmaligem Umschütteln können die Proben für die gravimetrischen Bestimmungen entnommen werden.

Es werden 3 Bestimmungen durchgeführt. Aus dem 250-ml-Meßkolben werden mit einer Vollpipette 50 ml je Bestimmung entnommen, in einem 400-ml-Becherglas auf 100-150 ml verdünnt und mit 10 ml chloridfreier 2 N Salpetersäure versetzt. Dann läßt man vorsichtig aus einer 25-ml-Meßpipette etwa 0.1 N Silbernitratlösung (in der Regel reichen 20-23 ml) an der Wandung des Becherglases hinab unter Umrühren zufließen, bis ein geringer Überschuß von AgNO_3 vorhanden ist. Dieser Punkt ist daran zu erkennen, daß der zu Beginn milchige Niederschlag plötzlich auszuflocken beginnt. Der lichtempfindliche Niederschlag ist vor der Einwirkung von grellem Tageslicht zu schützen. Sobald sich das Silberchlorid etwas abgesetzt hat, überzeugt man sich durch Zugeben einiger Tropfen Reagens von der Vollständigkeit der Fällung. Man erhitzt schließlich die Lösung für einige Minuten bis fast zum Sieden, rührt dabei kräftig durch und läßt 1-2 h im Dunkeln erkalten.

Die Fällungstiteration angeben

Man trocknet einen sauberen Porzellan-Filtertiegel A2 bei 130°C und läßt ihn im Exsikkator auf einem Tiegelschuh erkalten. Der erkaltete Filtertiegel wird auf 0.1 mg genau gewogen und auf eine Saugflasche mit Saugstutzen gesetzt. (Vorstoß mit Gummimanschette abdichten). Bei schwachem Unterdruck saugt man die Flüssigkeit über dem Niederschlag durch den Filtertiegel ab, ohne den Niederschlag aufzurühren, indem man sie an einem Glasstab gegen die Wand des Tiegels fließen läßt. Man füllt den Tiegel bis höchstens $1/2$ cm unterhalb des Randes. Um zu verhindern, daß der Niederschlag beim Auswaschen kolloid in Lösung geht, benützt man als Waschflüssigkeit etwa 0.01 N Salpetersäure. Man wäscht etwa dreimal mit je 20 ml Waschflüssigkeit unter Abgießen aus und bringt dann erst den Niederschlag mit Hilfe eines Gummiwischers restlos in den Tiegel. Der Niederschlag, der infolge seiner käsigen Beschaffenheit leicht etwas Lösung mechanisch einschließt, läßt sich durch Abgießen weit wirksamer auswaschen als später in zusammengebackenem Zustand. Das Auswaschen wird im Filtertiegel mit kleinen Mengen Waschflüssigkeit fortgesetzt, bis einige Milliliter des Filtrats auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure nur noch schwache Opaleszenz zeigen.

Zum Schluß wäscht man mit wenig reinem Wasser nach, um die dem Niederschlag anhaftende verdünnte Salpetersäure zu entfernen. Gegen Ende des Auswaschens kann sich das Filtrat schwach trüben, weil das in der Waschflüssigkeit geringfügig lösliche Silberchlorid durch den Überschuß an Ag^+ im Filtrat wieder ausgefällt wird.

Der Niederschlag soll während des ganzen Absaugens und Auswaschens dauernd locker und naß gehalten werden und erst zum Schluß durch scharfes Absaugen von der Waschflüssigkeit befreit werden.

Man überzeugt sich, daß auf der Unterseite des Tiegels keine Tropfen mehr hängen. Dann trocknet man den Niederschlag im Trockenschrank bei etwa 130°C 45 bis 60 min. Man wägt den vollen Tiegel möglichst unter den gleichen Bedingungen wie den leeren. Die Bestimmung läßt sich bei einer Auswaage von 200-400 mg auf $\pm 0.2\%$ genau ausführen.

Es sind mindestens drei Bestimmungen durchzuführen. Ihr Fehler darf $\pm 2\%$ nicht überschreiten. Die Ergebnisse aus Gravimetrie und Fällungstitrations zählen als selbständige Werte, selbst wenn sie aus ein- und derselben Lösung bestimmt werden!

Achtung: Die Porzellanfiltertiegel können am aufgerauhten Feld am oberen Rand nummeriert werden. Keine Etiketten verwenden!

Auswertung und Protokollführung

Rechnen Sie vom Gewicht der AgCl-Niederschläge auf die Gewichtsmenge an Chlorid mit Hilfe der relativen Atomgewichte um: Ag 107.87; Cl 35.453.

Berechnen Sie die Gesamtmenge Chlorid in der gegebenen Lösung! Warum wirkt sich bei der Fällung ein Überschuß an Ag^+ günstig aus?

Berechnen Sie die Cl^- -Konzentrationen über AgCl-Bodenkörper in einer 10^{-2} N AgNO_3 -Lösung!

Warum soll bei der Gravimetrie das Gesamtgewicht des Niederschlags möglichst groß gegenüber dem Gewicht des zu bestimmenden Bestandteils sein?

Warum eignet sich konz. NH_3 besonders gut, um den AgCl-Niederschlag aus dem Tiegel herauszulösen?

Schutzbrille tragen!



Handwritten calculation:

$$\frac{m_{\text{AgCl}} \cdot 2 \cdot 35.453}{107.87} = \dots$$

Below the line, the number 107.87 is written.

2. Fällungstitration

Einführung:

Das Löslichkeitsprodukt von AgCl hat eine mathematische Struktur, die der des Ionenprodukts des Wassers entspricht. Die Konzentration eines auszufällenden Ions ändert sich bei Zusatz von Reagens in der gleichen Weise, wie die Wasserstoffionenkonzentration bei der Neutralisation. Anstelle des undissoziierten Wassers bei der Neutralisationsreaktion entsteht bei der Fällungstitration der schwerlösliche Niederschlag. Je kleiner das Löslichkeitsprodukt der Verbindung ist, desto größer ist die Änderung der Konzentration in der Nähe des Äquivalenzpunktes. Wenn diese sprunghafte Änderung mit Hilfe eines geeigneten Indikators erfaßt werden kann, ist die betreffende Reaktion maßanalytisch anwendbar. Bei der Chloridbestimmung nach Mohr dient eine Kaliumchromatlösung als Indikator. Auch Silberchromat Ag_2CrO_4 ist ein schwerlösliches Salz. Sein Löslichkeitsprodukt beträgt

$$[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12}$$

Bei Berechnungen ist zu beachten, daß in das Löslichkeitsprodukt für Ag_2CrO_4 das Quadrat der Ag^+ -Konzentration eingeht. Diese Tatsache bedingt, daß aus Cl^- - und CrO_4^{2-} -haltigen Lösungen zuerst AgCl ausfällt.

Für die maßanalytische Fällungstitration ist entscheidend, daß die Indikatoranzeige, in diesem Fall das Auftreten der Silberchromatfällung, möglichst nahe am Äquivalenzpunkt der AgCl-Titration liegt. Eine kurze Rechnung zeigt, wie gut diese Voraussetzung erfüllt ist.

Wird eine Lösung von Chlorid- und Chromationen mit Silberionen titriert, so ist für beide Systeme die Silberionenkonzentration identisch (es handelt sich um dieselbe Lösung):

$$[\text{Ag}^+] = \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

Durch Gleichsetzen erhält man die Chloridionenkonzentration bei der Silberchromat auszufallen beginnt:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{L_{\text{AgCl}}}{\sqrt{L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}} \cdot \sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

So ergibt sich z. B. für die Chloridionenkonzentration, wenn eine Indikatorkonzentration von $10^{-2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$ angenommen wird:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.4 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{4 \cdot 10^{-12}}} \cdot \sqrt{10^{-2}} = 7 \cdot 10^{-6}$$

Erst wenn die Chloridionenkonzentration auf diesen Wert gefallen ist, beginnt die Ausfällung des Silberchromats aus einer $10^{-2} \text{ M K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung. Die Chloridionenkonzentration am Äquivalenzpunkt sollte sein:

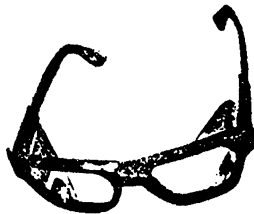
$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{L_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1.4 \cdot 10^{-10}} = 1.2 \cdot 10^{-5}$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem der Indikatoranzeige überein.

Problemstellung:

Die Chloridionen enthaltende Lösung wird mit eingestellter AgNO_3 -Lösung titriert. Als Indikator dient Kaliumchromat.

Schutzbrille tragen!



Durchführung der Versuche:

Aus der im 250-ml-Meßkolben noch vorhandenen Cl^- -Lösung wird mit einer 25-ml-Vollpipette eine 25-ml-Probe in einen 300-ml-Weithals-Erlenmeyer-Kolben pipettiert.

Dann setzt man 2 ml einer neutralen 5 %igen K_2CrO_4 -Lösung und eine Spatelspitze NaHCO_3 zu und titriert die deutlich gelb gefärbte Lösung langsam und unter gutem Schütteln mit einer eingestellten 0.1 N AgNO_3 -Lösung bis zur ersten wahrnehmbaren Rotbraunfärbung.

Die so austitrierte Probe wird als optische Vergleichslösung für die 2. und 3. Titration verwendet.

Es werden mindestens 3 Titrationen durchgeführt.

Auswertung und Protokollführung:

Berechnen Sie aus dem Mittelwert des Verbrauchs an 0.1 N AgNO_3 -Lösung den Chloridgehalt einer 25-ml-Probe.

Berechnen Sie die Gesamtmenge an Chlorid in der gegebenen Lösung!

Vergleichen Sie die durch Fällungstitration erreichte Genauigkeit mit der Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung.

Wie groß muß die Ag^+ -Konzentration sein, damit a) aus einer 10^{-2} N Cl^- -Lösung, b) aus einer 10^{-3} M K_2CrO_4 -Lösung das entsprechende Silbersalz ausfällt?

Wie groß muß die CrO_4^{2-} -Konzentration sein, damit die Ausfällung von Ag_2CrO_4 genau am Äquivalenzpunkt der AgCl -Titration beginnt?

Berechnung Chlor

$$x [\mu\text{g}] \times 3,5653 \times 10 [\mu\text{g}]$$

XIV. Quantitative Bestimmung von Schwefel in Sulfat. Mischkristallbildung

Einführung:

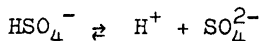
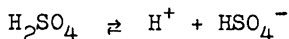
Im Gegensatz zu den Metallnitraten, die alle in Wasser leicht löslich sind, gibt es mehrere schwerlösliche Sulfate: CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 . Sie entstehen bei der Vereinigung von Lösungen, die SO_4^{2-} -Ionen und die entsprechenden Metall-Ionen enthalten. Die BaSO_4 -Fällung ist sowohl für die quantitative Bestimmung von SO_4^{2-} als auch von Ba^{2+} geeignet ($L_{\text{BaSO}_4} = 10^{-10}$).

Da man alle Schwefelverbindungen verhältnismäßig leicht zu Sulfat oxidieren kann, z. B. die sulfidhaltigen Mineralien (Kiese, Glanze, Blenden), ist diese Methode das beste Verfahren zur Schwefelbestimmung in Schwefelverbindungen.

Die Genauigkeit der Sulfatbestimmung wird beeinträchtigt durch die Löslichkeit von BaSO_4 in reinem Wasser (etwa 3 mg/l) und durch die Erscheinung der Mitfällung. Hierbei werden andere in der Lösung befindliche Salze, insbesondere solche mit gleichem Anion wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder gleichem Kation wie BaCl_2 in den Bariumsulfatkristall eingebaut. Dieser Effekt ist um so größer, je höher die Konzentration der in Betracht kommenden Ionen ist.

Beim Erhitzen des BaSO_4 -Niederschlags auf etwa 800°C entweicht alles Wasser sowie mitgefällte H_2SO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Zersetzung von BaSO_4 in BaO und SO_3 wird erst oberhalb 1400°C merklich.

Verdünnte Schwefelsäure ist in 1. Stufe restlos, in 2. Stufe aber nur zum Teil dissoziiert:



Dies hat entsprechend dem Massenwirkungsgesetz zur Folge, daß beim Ansteigen der H_3O^+ -Konzentration die SO_4^{2-} -Konzentration vermindert und damit die Löslichkeit von BaSO_4 , ähnlich wie die von PbSO_4 oder CaSO_4 , beträchtlich erhöht wird. Man darf deshalb die Lösung nicht beliebig stark ansäuern.

Mischkristallbildung

Beim Eindampfen einer wäßrigen Lösung von KCl entsteht festes KCl. Ebenso bildet sich festes KBr beim Eindampfen einer wäßrigen KBr-Lösung. Beide Salze kristallisieren im NaCl-Gitter. Sie sind Beispiele für stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen. Man spricht auch von daltoniden Verbindungen.

Dampft man dagegen eine Lösung von KCl und KBr in Wasser ein, so erhält man KCl/KBr-Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$. Die Zusammensetzung der Mischkristalle kann schwanken; x kann von 0 bis 1 gehen. Mischkristalle dieser Art sind Beispiele für nichtdaltonide Verbindungen, manchmal auch berthollide Verbindungen genannt.

Auch die KCl/KBr-Mischkristalle kristallisieren im NaCl-Gitter. Die Cl^- -Ionen und Br^- -Ionen sind statistisch auf den Anionen-Gitterplätzen verteilt.

Voraussetzungen dafür, daß 2 Substanzen miteinander in größerem Ausmaß Mischkristalle bilden, sind:

1. gleicher Formeltyp
2. gleicher Gittertyp
3. ähnliche Größe der Teilchen

Sind die Größenunterschiede zwischen den Ionen, die sich im Gitter gegenseitig vertreten sollen, klein, so ist oft unbegrenzte Mischkristallbildung zu beobachten. Bei großen Unterschieden ist oft nur begrenzte Mischkristallbildung möglich. Es ist eine sog. Mischungslücke vorhanden.

Ein Beispiel für eine Mischkristallbildung ist der Einbau von Kaliumpermanganat bei der Bariumsulfatfällung.

Problemstellung:

3 Proben einer Sulfat-Lösung unbekannter Konzentration werden mit BaCl_2 -Lösung versetzt. Der BaSO_4 -Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz gegläht und gewogen. Diese quantitative Bestimmung von Sulfat muß auf $\pm 2\%$ genau durchgeführt werden.

Der Rest der Sulfatlösung wird ähnlich behandelt, nachdem 0.5 g KMnO_4 darin aufgelöst worden sind. Der Niederschlag wird über ein Papierfilter filtriert.

Durchführung der Versuche:

1. Schwefelbestimmung in Sulfat

Entnehmen Sie dem aufgefüllten 100-ml-Meßkolben, den Sie am Tag vorher bereitgestellt haben, eine 25-ml-Probe. Man säuert die Probe in einem 400-ml-Becherglas mit 5 ml 2 N Salzsäure an, verdünnt auf etwa 300 ml, erhitzt fast zum Sieden und fällt mit einer etwa 5 %igen BaCl_2 -Lösung tropfenweise unter andauerndem Rühren. Von Zeit zu Zeit läßt man den Niederschlag etwas absitzen, um zu erkennen, ob mit einigen Tropfen Fällungsreagens noch ein weiterer Niederschlag entsteht. Nachdem die Fällung beendet ist, kocht man 5 Min. auf. Anschließend bleibt das bedeckte Becherglas 30 Min. auf dem Wasserbad stehen. Man gießt die im Eisbad erkaltete klare Lösung vorsichtig durch den Porzellanfiltrertiegel A_2 , der vorher 15 Min. bei 800 °C gegläht und bei Raumtemperatur gewogen wurde, wechselt das Auffanggefäß und bringt den Niederschlag quantitativ in den Filtrertiegel. Ist das Filtrat trüb, so gießt man es noch einmal durch den Filtrertiegel, bis der gesamte Niederschlag im Tiegel gesammelt ist. Da der Niederschlag sich geringfügig in Wasser löst (etwa 3 mg/l), wäscht man nur mit kleinen Mengen warmen Wassers etwa 8mal aus, bis das Waschwasser Chlorid-frei ist. Der Tiegel wird dann 10 Min. bei 120 °C getrocknet und dann mit aufgelegtem Deckel bei etwa 800 °C im Tiegelofen bis zur Gewichtskonstanz gegläht (ca. 45 Min.).

Achtung:

Nasse Tiegel springen bei plötzlichem Erhitzen leicht! Heiße Tiegel können den Exsikkator sprengen! Da eine Markierung der Tiegel zwecklos ist, hilft nur eine strenge Ordnung im Tiegelofen!

2. Mischkristallbildung

Entnehmen Sie dem Meßkolben den Rest der Sulfatlösung! Lösen Sie darin 0.5 g KMnO_4 (Oberschalenwaage!) auf und führen Sie die Sulfatbestimmung wie unter 1. beschrieben durch! Der Niederschlag wird auf einem in einen Trichter eingepaßtes Papierfilter gesammelt. Beobachtungen!

Protokollführung:

Berechnen Sie den Schwefelgehalt der gegebenen Lösung aus dem Mittelwert der ersten drei Proben (rel. Atomgewichte: Ba 137.34; S 32.064; O 15.999)!

Wie prüfen Sie, ob das Waschwasser beim Waschen des BaSO_4 -Niederschlags chloridfrei ist?

Warum wird nach beendeter Sulfatfällung auf dem Wasserbad erhitzt?

Protokollieren und erklären Sie Ihre Beobachtungen bei der BaSO_4 -Fällung in Gegenwart von KMnO_4 !

Schutzbrille tragen!



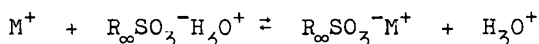
XV. Ionenaustauscher, Spannungsreihe der Halogene.

Qualitative Analyse von Br^- und I^-

1. Ionenaustauscher

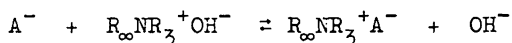
Einführung:

Ionenaustauscherharze sind hochpolymere Stoffe, die gewisse funktionelle Gruppen, wie $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ oder NR_3^+X^- , enthalten. Für Kationenaustauscher sind die funktionellen Gruppen $-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{COOH}$ charakteristisch; man kann mit ihnen den Gehalt einer Lösung an Kationen ermitteln. Für Anionenaustauscher sind die funktionellen Gruppen $-\text{NR}_3^+\text{X}^-$ charakteristisch; man kann mit ihnen den Gehalt einer Lösung an Anionen ermitteln. Trägt man eine Salzlösung auf eine Kationenaustauschersäule in der $-\text{SO}_3\text{H}$ -Form auf, so stellt sich nach dem Massenwirkungsgesetz ein Gleichgewicht ein:



Die Lösung verarmt an Kationen, die über Ionenbeziehungen an die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen gebunden sind. Die Lösung nimmt dafür die äquivalente Menge an H_3O^+ -Ionen auf. Da die Lösung durch die Säule fließt, setzt sie sich laufend mit neuen Sulfonsäuregruppen ins Gleichgewicht, so daß bei genügender Säulenlänge und hinreichender Laufzeit die Kationen in der Lösung völlig durch H_3O^+ ersetzt werden. Bei der Elution mit Säuren HX wird das Gleichgewicht nach links verschoben. Die Kationen wandern durch die Säule und treten nach einiger Zeit aus der Säule aus. Die Kationenaustauschersäule ist regeneriert, wenn sie völlig elektrolytfrei und wieder quantitativ in der $-\text{SO}_3\text{H}$ -Form vorliegt.

Entsprechend gilt für Anionenaustauscher:



Verschiedene Kationen bzw. Anionen haben verschiedene Retentionszeiten. Durch Wahl geeigneter Ionenaustauscher und Eluiermittel ist eine außerordentlich große Zahl eleganter analytischer Trennungen möglich. Neben den synthetischen Ionenaustauscherharzen zeigen auch verschiedene natürlich vorkommende Alumosilikate, wie Zeolithe, Ionenaustauschereigenschaften.

Eine wichtige Anwendung der Ionenaustauscher ist die Wasserenthärtung. Durch Hintereinanderschalten einer Kationen- und einer Anionenaustauschersäule erhält man vollentsalztes Wasser. Alle Kationen werden durch H_3O^+ und alle Anionen durch OH^- ersetzt.

Problemstellung:

Zur Ermittlung der unbekannten Konzentration einer wäßrigen KNO_3 -Lösung wird die Probe mit Hilfe eines stark sauren Ionenaustauschers quantitativ zu HNO_3 umgesetzt. Nach der alkalimetrischen Bestimmung der Säure wird auf die Konzentration der gegebenen KNO_3 -Lösung umgerechnet. Fehlergrenze höchstens $\pm 2 \%$!

Versuchsdurchführung:

Vor Beginn des Versuchs wird der Austauscher regeneriert. Hierzu läßt man 10 ml halbkonz. HCl langsam durch die Säule laufen. Anschließend wäscht man so lange mit dest. Wasser (mindestens 200 ml, besser 300 ml) aus, bis die abfließende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert (pH 5-7). Der Ionenaustauscher ist einsatzbereit, wenn das Vorratsgefäß so weit wie möglich entleert ist.

Man bringt nunmehr die gesamte Probelösung quantitativ in das Vorratsgefäß der Austauschersäule und läßt sie langsam durch die Säule ablaufen. Die abtropfende Lösung wird in einem großen Erlenmeyer-Kolben aufgefangen. Nach Eindringen der Probelösung in die Austauschersäule werden zum vollständigen Einspülen der Reste der Probelösung im Vorratsgefäß rechtzeitig mehrmals kleinere Mengen dest. Wassers nachgefüllt. Dann wird das Vorratsgefäß mit Wasser aufgefüllt und weiter eluiert.

Die Säule wird mit dest. Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert (pH 5-7; Prüfung mit Indikatorpapier). Die verwendete Gesamtmenge

Wasser soll 300 ml nicht unterschreiten! Dann wird die Lösung mit 4-5 Tropfen Mischindikator versetzt und mit der in Versuch IX hergestellten, etwa 0.1 N NaOH-Lösung bis zum Farbumschlag nach Grün titriert.

Protokollführung:

Berechnen Sie die KNO_3 -Menge in der gegebenen Lösung!

Relative Atomgewichte: K 39.102

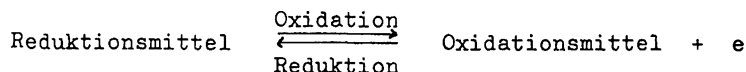
N 14.007

O 15.999

2. Spannungsreihe der Halogene

Einführung:

Unter einer Oxidation versteht man Elektronenabgabe bzw. Erhöhung der Oxidationszahl. Eine Reduktion erfolgt unter Elektronenaufnahme bzw. Erniedrigung der Oxidationszahl. Ein Oxidationsmittel ist ein Stoff, der Elektronen aufnehmen kann und ein Reduktionsmittel ist ein Stoff, der Elektronen abgeben kann. Reduktionsmittel und Oxidationsmittel sind durch folgende Gleichung miteinander verknüpft und werden als ein korrespondierendes Redoxpaar bezeichnet:

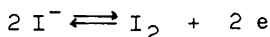


Durch Elektronenabgabe geht ein Reduktionsmittel in das korrespondierende Oxidationsmittel über und durch Elektronenaufnahme wird aus einem Oxidationsmittel das korrespondierende Reduktionsmittel.

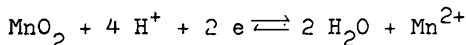
Elektronen sind wie Protonen in freier Form in kondensierter Phase nicht längere Zeit existenzfähig. Ein Reduktionsmittel kann Elektronen daher nur abgeben, wenn gleichzeitig ein Oxidationsmittel zugegen ist, das diese Elektronen aufnehmen kann,

und Oxidationsmittel können Elektronen nur von Reduktionsmitteln übernehmen. Die Redoxwirkung eines Stoffes ist also eine Funktion des Reaktionspartners. Redox-Systeme sind in dieser Beziehung Säure-Base-Systemen völlig analog. An die Stelle der Protolysegleichgewichte treten die Redoxgleichgewichte.

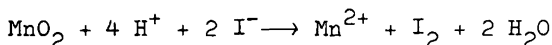
Ein spezielles Beispiel ist die Oxidation von Iodid-Ionen mit Mangan(IV)-oxid. Iodid-Ionen und Iod, das aus zweiatomigen Molekülen besteht, bilden ein korrespondierendes Redoxpaar.



MnO_2 und Mn^{2+} ebenfalls. Bei diesem System muß auf der Seite des Oxidationsmittels die nötige Anzahl von H^+ -Ionen hinzugefügt werden, um die Oxid-Ionen in Wasser zu überführen.

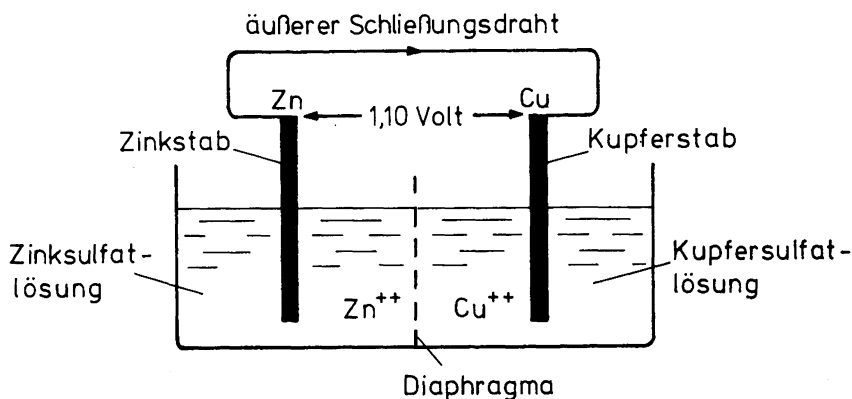


Die Kombination der beiden Teilgleichungen ergibt die Redoxgleichung für die Oxidation von Iodid-Ionen mit MnO_2 zu Iod; wobei Mn(IV) zu Mn(II) reduziert wird.



Freie Elektronen dürfen nur in den Teilgleichungen, nicht in der Redoxsummengleichung auftreten. Wenn sie bei der Kombination der Teilgleichung nicht herausfallen, sind die Teilgleichungen vor der Addition mit den entsprechenden Faktoren zu multiplizieren.

Taucht man einen Cu-Stab in eine Cu^{2+} -Lösung, einen Zn-Stab in eine Zn^{2+} -Lösung und verbindet die beiden Lösungen leitend durch ein Diaphragma sowie die beiden Metallstäbe durch einen Draht, so erhält man ein galvanisches Element, in diesem Fall das Daniell-Element. Die



Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden wird als elektromotorische Kraft EMK bezeichnet. Die Kombination anderer Halbzellen miteinander liefert andere Potentialdifferenzen. Da die absoluten Potentiale nicht bekannt sind, wurde ein willkürlicher Nullpunkt gewählt: das Potential der Normalwasserstoffelektrode (eine von Wasserstoff bei Normaldruck umspülte, in eine 1 N Wasserstoffionenlösung bei 25°C eintauchende platinisierte Platinelektrode). Die Potentiale sind konzentrationsabhängig. Das Normalpotential ist das gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessene Potential bei den Einheiten der Konzentration.

Ordnet man die verschiedenen Redoxsysteme nach ihren Normalpotentialen, so erhält man die elektrochemische Spannungsreihe.

Reduktionsmittel	\rightleftharpoons	Oxidationsmittel	+	e	Normalpotential
Li	\rightleftharpoons	Li ⁺	+	e	- 3.05
⋮		⋮			
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺	+	2 e	- 0.76
⋮		⋮			
H ₂	\rightleftharpoons	2 H ⁺	+	2 e	± 0.00
⋮		⋮			
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺	+	2 e	+ 0.34
⋮		⋮			
Au	\rightleftharpoons	Au ³⁺	+	3 e	+ 1.50

In diese Spannungsreihe können außer den Systemen Metall/Metall-Ion auch Nichtmetallsysteme, Ionenumladungen und komplizierte Redoxsysteme aufgenommen werden. Die reduzierende Wirkung der Reduktionsmittel nimmt von oben nach unten ab. Die oxidierende Wirkung der Oxidationsmittel nimmt von oben nach unten zu. Jedes Reduktionsmittel kann nur tiefer stehende Oxidationsmittel und jedes Oxidationsmittel kann nur höher stehende Reduktionsmittel angreifen.

Problemstellung:

KCl, KBr bzw. KI werden in mit CHCl₃ unterschichteter wäßriger Lösung mit Cl₂, Br₂ bzw. I₂ umgesetzt. Aus den Versuchsergebnissen wird die Spannungsreihe der Halogene Chlor, Brom und Iod aufgestellt. Außerdem wird eine Analysenprobe auf ihren Gehalt an Bromid bzw. Iodid untersucht.

Eine falsche qualitative Analyse muß wiederholt werden.

Durchführung der Versuche:

2-3 Tropfen 2 N Kaliumhalogenid-Lösung werden mit Wasser auf etwa 5 ml verdünnt, mit etwas Chloroform unterschichtet und tropfenweise unter kräftigem Schütteln mit Halogenlösung versetzt. Das freie Halogenid wird von der organischen Phase gelöst, und zwar Chlor mit schwach gelbgrünlicher, Brom mit rotbrauner und Iod mit violetter Farbe.

Untersuchen Sie nach dieser Vorschrift das Verhalten von

Chlorwasser gegen KBr-Lösung und gegen KI-Lösung
Bromwasser gegen KCl-Lösung und gegen KI-Lösung
Iod-KI-Lösung gegen KCl-Lösung und gegen KBr-Lösung
Chlorwasser gegen eine Lösung, die KBr und KI enthält.

Prüfen Sie nach jeder Zugabe, ob eine Farbänderung eingetreten ist.

Benützen Sie Ihre Beobachtung bei der Reaktion von Chlorwasser mit KBr und KI, um eine unbekannte Analysenprobe auf ihren Gehalt an Bromid und Iodid zu untersuchen!

Der Nachweis von Br^- bzw. I^- kann auch durch Erhitzen der festen Substanz mit konz. H_2SO_4 erfolgen. Bromide ergeben dabei braune, Iodide violette Dämpfe. Üben Sie diese Reaktion im Abzug vor der Untersuchung der Analysensubstanz mit festem KBr bzw. KI. Beachten Sie dabei, daß Bromide mit dieser Reaktion neben Iodiden nicht nachgewiesen werden können!

Protokollführung:

Notieren Sie Ihre Beobachtungen für die untersuchten 7 Systeme!

Erklären Sie diese Beobachtungen und formulieren Sie in den Fällen, in denen Reaktion eingetreten ist, die Redoxgleichungen!

Geben Sie an, ob Ihre Analysenprobe Br^- bzw. I^- enthält.

Formulieren Sie die Redoxgleichungen für die Oxidation von Br^- bzw. I^- mit konz. H_2SO_4 ! Schwefelsäure wird dabei hauptsächlich zu schwefliger Säure, H_2SO_3 (Anion: Sulfit-Ion SO_3^{2-}), reduziert.

XVI. Quantitative Bestimmung von Blei und Quecksilber

Einführung:

Pb^{2+} kann nach Fällung als Sulfat gravimetrisch bestimmt werden. Der Vorzug dieser Sulfat-Fällung liegt in seiner Einfachheit, wobei die Schwerlöslichkeit des PbSO_4 eine befriedigende Genauigkeit zu erreichen gestattet. Die Löslichkeit von Bleisulfat beträgt bei 18°C 4.1 mg in 100 g Wasser. Bei 30°C lösen sich 4.4 mg in der gleichen Wassermenge. Die Löslichkeit von PbSO_4 in Sulfationen enthaltenden Lösungen ist dagegen wesentlich kleiner.

$$L_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1.9 \cdot 10^{-8}$$

Daher wird die Fällung in schwach schwefelsaurer Lösung vorgenommen.

Salze sind im allgemeinen in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert. Ausnahmen von dieser Regel bilden die Verbindungen von Hg^{2+} mit den Halogenid-Ionen Cl^- , Br^- und I^- , sowie mit den Pseudohalogenid-Ionen SCN^- und CN^- . Diese Verbindungen liegen in wäßriger Lösung in Form der undissoziierten Moleküle vor (sp-Hybridisierung am Quecksilber, gestreckte Molekülgestalt X-Hg-X). Quecksilber(II)-nitrat und -sulfat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und HgSO_4 , sind dagegen in Wasser normal dissoziiert. Die Bildung von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (schwerlöslich, gelöster Anteil weitgehend undissoziiert) kann zu einem Titrationsverfahren ausgebaut werden. Die Hg^{2+} -Lösung wird mit etwas Fe^{3+} -Lösung versetzt und mit einer eingestellten Rhodanid-Lösung titriert. Die SCN^- -Ionen treten dabei mit Hg^{2+} -Ionen zu $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ zusammen. Ein Überschuß an SCN^- gibt sich an der intensiven Rotfärbung des Eisenrhodanids zu erkennen (Endpunktsanzeige nach Volhard). Da die Dissoziation von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ bei Raumtemperatur bereits merklich ist, wird die Lösung während der Titration abgekühlt. Bei tieferen Temperaturen ist das Ausmaß der Dissoziation geringer. Der Farbumschlag von farblos nach rot tritt unter diesen Bedingungen genau am Äquivalenzpunkt ein.

Problemstellung

Pb^{2+} wird als PbSO_4 gefällt und gravimetrisch bestimmt. Hg^{2+} wird mit eingestellter SCN^- -Lösung titriert. Als Indikator dient dabei das Auftreten der roten Farbe von Eisenrhodanid, was sich durch einen Branton der vorher schwach gelben Lösung bemerkbar macht.

Fehlergrenzen: Blei-Bestimmung $\pm 3 \%$; Quecksilber-Bestimmung $\pm 2 \%$. Bei größeren Abweichungen müssen die Bestimmungen wiederholt werden.

Durchführung der Versuche

Zwei 100-ml-Meßkolben, mit Pb^{2+} und Hg^{2+} gekennzeichnet, bereitstellen!

PbSO_4 -Fällung: Dem aufgefüllten 100-ml-Meßkolben, der die Blei-Lösung enthält, werden drei 25-ml-Proben entnommen. Diese Proben werden in 250-ml-Bechergläsern mit je 10 ml 0.2 N H_2SO_4 versetzt und kurz aufgekocht. Dann läßt man langsam (1/2 - 3/4 Stunde) abkühlen und stellt die Proben anschließend kurz in ein Eisbad. Die PbSO_4 -Niederschläge werden durch säurefreie, vorher bei 150 °C getrocknete und gewogene A2-Porzellanfiltertiegel abfiltriert, mit H_2O gewaschen und bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz (45 Min.) getrocknet.

Achtung: Die Pb-Bestimmung ist sehr problematisch, wenn nicht auf Sauberkeit der Tiegel (Säurerückstände!) geachtet wird. Daher wird im Zweifelsfall zunächst dest. Wasser und dann Aceton durch den Tiegel gesaugt. Schwarze Tiegel werden 15 Min. bei 800 °C gegläht.

$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Titration: Dem aufgefüllten 100-ml-Meßkolben, der die Quecksilber-Lösung enthält, werden drei 25-ml-Proben entnommen. Jede Probe wird mit 2 ml kalt gesättigter Eisen-ammonium-alaun-Lösung versetzt und mit Hilfe von Eis auf 5-10 °C abgekühlt. Dann titriert man mit 0.1 N Ammoniumrhodanid-Lösung bis zur ersten wahrnehmbaren Braunfärbung.

Protokollführung

Berechnen Sie den Blei- und Quecksilbergehalt der gegebenen Lösungen! Relative Atomgewichte: Pb 207.19; S 32.064; O 15.999; Hg 200.59.

XVII. Trennung und quantitative Bestimmung von Blei und Quecksilber

Einführung

Um in einer Lösung zwei oder mehrere Elemente quantitativ nebeneinander zu bestimmen, kann man je nach den Umständen sowohl gewichtsanalytische wie maßanalytische oder andere Verfahren heranziehen. Manchmal wird die Bestimmung eines Elements in einem Gemisch von den anderen Bestandteilen nicht gestört. Dann läßt sich die Analyse so durchführen, als ob das betreffende Element allein in der Lösung vorhanden wäre. In vielen Fällen ist es jedoch notwendig, die zu bestimmenden Elemente quantitativ voneinander zu trennen. Trennungen erfordern stets ein besonders sorgfältiges und kritisches Vorgehen. In einigen Fällen läßt sich eine Trennung von zwei Elementen dadurch umgehen, daß man nur einen Bestandteil für sich bestimmt und in anderer Weise die Summe beider Bestandteile ermittelt. Die Menge des zweiten Bestandteils ergibt sich dann aus der Differenz.

Als Beispiel soll die Trennung $\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ durchgeführt werden. Dabei wird Blei gravimetrisch als PbSO_4 und Quecksilber maßanalytisch mit Rhodanid nach Volhard bestimmt.

Die Fällung von Pb^{2+} mit SO_4^{2-} wird nur durch die Erdalkalitionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} gestört, da diese Ionen ebenfalls schwerlösliche Sulfate bilden. Pb^{2+} kann daher bei Gegenwart von Hg^{2+} als Sulfat bestimmt werden. Eine Störung der Bleibestimmung durch Hg^{2+} beschränkt sich auf eine geringfügige Mitfällung durch Einbau von Hg^{2+} in den PbSO_4 -Kristall. Hg^{2+} kann dagegen nicht neben Pb^{2+} mit SCN^- titriert werden, da Pb^{2+} mit Halogenid-Ionen und Pseudohalogenid-Ionen schwerlösliche Niederschläge des Typs PbX_2 bildet. Vor der Hg^{2+} -Titration mit SCN^- muß daher Pb^{2+} quantitativ abgetrennt werden. Am zweckmäßigsten wird Hg^{2+} im Filtrat der Bleifällung bestimmt.

Problemstellung

Blei und Quecksilber werden nebeneinander quantitativ bestimmt. Dazu wird Pb^{2+} als PbSO_4 gefällt und Hg^{2+} im Filtrat mit SCN^- titriert. Als Indikator dient dabei das Auftreten der Farbe von Eisenrhodanid (s. Versuch XVI).

Fehlergrenzen: Blei-Bestimmung $\pm 3 \%$; Quecksilber-Bestimmung $\pm 2 \%$. Bei größeren Abweichungen muß die Trennung wiederholt werden.

Durchführung der Versuche

100 ml-Meßkolben zur Entgegennahme der $\text{Pb}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ -Lösung bereitstellen!

PbSO_4 -Fällung: Dem aufgefüllten 100-ml-Meßkolben, der die Blei/Quecksilber-Lösung enthält, werden drei 25-ml-Proben entnommen. Diese Proben werden in 250-ml-Bechergläsern mit je 10 ml 0.2 N H_2SO_4 versetzt und kurz aufgekocht. Man läßt 1/4 bis 1/2 Stunde stehen und stellt die Proben anschließend kurz in ein Eisbad. Der PbSO_4 -Niederschlag wird durch einen vorher bei 150 °C getrockneten und gewogenen A2-Filtertiegel abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Titration: Das Filtrat der PbSO_4 -Bestimmung wird mit 2 ml kalt gesättigter Eisen-ammonium-alaun-Lösung versetzt und mit Hilfe von Eis auf 5-10°C abgekühlt. Dann titriert man mit 0.1 N Ammoniumrhodanid-Lösung bis zur ersten wahrnehmbaren Braunfärbung.

Protokollführung

Berechnen Sie den Blei- und Quecksilbergehalt der gegebenen Lösung!

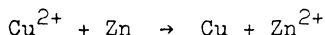
Relative Atomgewichte:	Pb	207.19
	S	32.064
	O	15.9994
	Hg	200.59

XVIII. Elektrogravimetrische Cu-Bestimmung. Chromatometrische
Eisentitration

1. Elektrogravimetrische Cu-Bestimmung

Einführung:

Im Daniell-Element (Abbildung Versuch XV) scheiden sich Cu^{2+} -Ionen aus der Lösung durch Aufnahme von Elektronen als metallisches Cu am Cu-Stab ab, Zn geht unter Abgabe von Elektronen als



Zn^{2+} in Lösung. Die Elektronen im Draht zwischen den Metallstäben fließen von Zn zu Cu. Mit einem Galvanometer kann man die Potentialdifferenz der beiden Halbzellen für die Einheiten der Konzentration zu 1.11 Volt messen. Schaltet man in den äußeren Schließungsdraht anstelle des Voltmeters eine entsprechend gepolte Gleichstromquelle ein, so beobachtet man, daß die Elektronen von Cu zu Zn fließen, wenn die Spannung der Gleichstromquelle die Spannung des Elements übertrifft. Dabei löst sich Kupfer auf und Zn scheidet sich ab. Der freiwillig verlaufende Vorgang kehrt sich um:



Wie in diesem Fall, so stellt jede Elektrolyse die Umkehrung eines freiwillig verlaufenden Vorganges dar. Dabei muß die angelegte Spannung größer sein als die Polarisationsspannung, die auf der Tendenz der bei der Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe beruht, in Umkehrung ihrer Abscheidung wieder in Lösung zu gehen.

Bei der Elektrogravimetrie werden überwiegend Metalle aus ihren Salzlösungen an der Kathode abgeschieden. In einigen Fällen benutzt man auch anodisch erzeugte Niederschläge.

Cu läßt sich am besten aus Schwefelsäurelösung abscheiden, wenn man bei höheren Temperaturen unter Rühren in kleinen Gefäßen mit einer Spannung von etwa 2 Volt elektrolysiert.

(Kathode $\text{Cu}^{2+} + 2 e \rightarrow \text{Cu}$). An der Anode wird dabei Sauerstoff gebildet.

Problemstellung:

Aus einer Cu^{2+} -Lösung unbekannter Konzentration wird durch Elektrolyse quantitativ metallisches Cu abgeschieden. Bei Überschreitung einer Fehlergrenze von $\pm 2 \%$ muß die Bestimmung wiederholt werden.

Versuchsdurchführung:

Die saubere Pt-Netzkathode wird auf 0.1 mg genau gewogen und so an das Elektrolysegerät angeschlossen, daß sie bis fast zum Boden eines 250-ml-Becherglases auf der Elektrolyseapparatur reicht. Die Spiralanode sollte sich genau in der Mitte der Kathode befinden. Die Bewegung des Rührers darf durch die Elektroden nicht behindert werden.

Der gesamte Inhalt des nicht aufgefüllten Meßkolbens, den Sie am Tag vorher bereitgestellt haben, wird quantitativ in das für die Elektrolyse vorgesehene hohe 250-ml-Becherglas gespült. Die Lösung wird mit ²⁰10 ml 20 %iger Schwefelsäure angesäuert und soweit verdünnt, daß die Kathode bei der Elektrolyse weitgehend bedeckt ist. Dann wird das Becherglas mit zwei Uhrglashälften möglichst dicht schließend abgedeckt. Man elektrolysiert bei einer Spannung von etwa 2 Volt unter Rühren bei 70-80°C (Heizung Stufe 1). Wasserverluste durch Verdampfen werden ergänzt. Nach 1 Std. ist die Lösung entfärbt. Man spült beide Uhrglashälften und die Becherglaswandungen mit Wasser ab, so daß der Flüssigkeitsspiegel etwas steigt und elektrolysiert noch 1/2 Std. Hat sich nach dieser Zeit an der neu eintauchenden Stelle kein hellroter Niederschlag gebildet, so ist die Abscheidung vollständig.

Man entfernt die Uhrglashälften und senkt das Elektrolysiergefäß langsam, wobei man gleichzeitig die Elektroden von oben her mit Wasser abspült. Dann setzt man an die Stelle des Elektrolysiergefäßes ein bereitgehaltenes, mit Wasser gefülltes Becherglas. Nach einigen Minuten unterbricht man den Strom, spült die mit hellrotem Kupfer bedeckte Kathode mit reinem Alkohol aus einer kleinen Spritzflasche ab, läßt sie an der Luft trocknen und wägt wie vorher.

Zur Reinigung werden die Platinelektroden mit reiner konz. HNO_3 gekocht (Abzug!) und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

Protokollführung:

Geben Sie den Cu-Gehalt der gegebenen Lösung an!

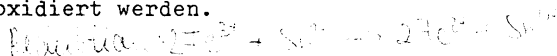
Wie ändert sich die Stromstärke I während der Elektrolyse, wenn Sie die Spannung U allmählich erhöhen?

Zeichnen Sie ein U/I-Diagramm!

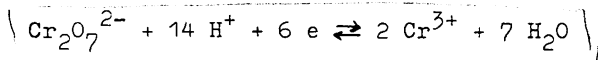
2. Chromatometrische Eisentitration

Einführung:

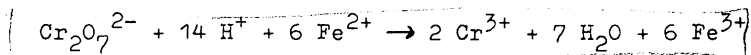
Durch Auflösen von analysenreinem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Wasser lassen sich eingestellte Maßlösungen für die chromatometrische Titration herstellen. Im Gegensatz zu den KMnO_4 -Lösungen sind sie titerbeständig. Eine Kontrolle mit Urtitersubstanzen ist in diesem Fall nicht notwendig. Die Eigenfarbe der Lösung ist jedoch so wenig intensiv, daß bei der Titration ein Redoxindikator zugesetzt werden muß. Als Redoxindikatoren können Diphenylamin oder Diphenylamin-Derivate verwendet werden, die bei Überschreitung eines bestimmten Redoxpotentials unter Farbveränderung oxidiert werden.



$K_2Cr_2O_7$ ist in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel. Cr(VI) geht bei Einwirkung von Reduktionsmitteln in Cr(III) über.



Mit einer eingestellten Dichromat-Lösung läßt sich Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidieren.



Diese Reaktion kann zur Eisenbestimmung herangezogen werden, wenn man dafür sorgt, daß das gesamte Eisen in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Die Methode kann zur Bestimmung von Eisen in Stahl verwendet werden.

Problemstellung:

Eine Eisen-Lösung unbekannter Konzentration wird nach quantitativer Reduktion zu Fe^{2+} mit eingestellter $K_2Cr_2O_7$ -Lösung titriert. Fehlergrenze $\pm 1\%$.

Durchführung der Versuche:

a) Chromatometrische Eisentitration

! Klärung !

Zur Titration entnehmen Sie dem 100-ml-Kolben, den Sie am Tag vorher bereitgestellt haben, drei Proben zu je 25 ml. Jede Probenlösung wird mit 10 ml halbkonz. HCl (p.A.) versetzt und bis fast zum Sieden erhitzt. Unter dauerndem Umschwenken gibt man $SnCl_2$ -Lösung tropfenweise zu, bis die Lösung farblos geworden ist und fügt noch einen Tropfen im Überschuß zu. Die Lösung wird unter Zugabe von Eisbrocken abgekühlt und in einem Guß mit 10 ml 5 % $HgCl_2$ -Lösung versetzt. Hierbei entsteht ein weißer, seideglänzender Niederschlag von Hg_2Cl_2 . Die Bestimmung wird verworfen, wenn der Niederschlag ausbleibt oder durch Abscheidung von Hg grau erscheint. Die Lösung wird hierauf auf etwa

200 ml verdünnt und mit 10 ml 2 N H_2SO_4 , 2 ml 85 % H_3PO_4 und 10 Tropfen Redoxindikator versetzt. Nun wird unter kräftigem Schütteln mit 0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung titriert bis die Farbe von zunächst grün nach violett umschlägt.

Protokollführung:

Geben Sie den Fe-Gehalt der gegebenen Lösung in mg an!

Formulieren Sie die Redoxgleichung für die Reduktion von Fe^{3+} mit SnCl_2 !

Warum wird vor der Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ noch HgCl_2 zugegeben?

Schutzbrille tragen!



Berechnung:
Fe-Gehalt = Auslauf an 0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 55.85 \times 0.1 \times 2$

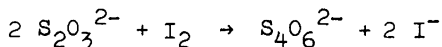
XIX. Iodometrie. Quantitative Bestimmung von As(III) und Cu(II)

Iodometrie

Elementares Iod bildet mit Stärke eine intensiv blaue Verbindung. 2.5 mg Iod/Liter rufen bereits eine deutlich erkennbare Blaufärbung einer Stärkelösung hervor. Mit Hilfe dieser Reaktion kann man das Verschwinden der letzten Anteile einer gegebenen Iodmenge bzw. das erste Auftreten von freiem Iod nachweisen. Die Iod-Stärke-Reaktion ist somit für die Endpunktsanzeige bei dem maßanalytischen Verfahren der Iodometrie geeignet. Iodometrisch können sowohl Reduktionsmittel als auch Oxidationsmittel bestimmt werden.

Elementares Iod ist ein schwaches Oxidationsmittel. Alle Stoffe, die quantitativ von ihm oxidiert werden, lassen sich durch Titration mit einer eingestellten Iod-Lösung (Iod in KI-Lösung gelöst) bestimmen. Ein Überschuß an zugesetzter Iodlösung und damit das Ende der Titration kann mit der Iod-Stärke-Reaktion erkannt werden.

Die schwach reduzierenden Eigenschaften des Iodid-Ions lassen sich benützen, um oxidierende Stoffe zu bestimmen. Man bringt diese mit einem Überschuß an KI zusammen. Dabei entsteht eine äquivalente Menge freien Iods, die durch Titration mit einer eingestellten Natrium-thiosulfat-Lösung bestimmt wird. Dabei entsteht aus dem Thiosulfat-Ion das Tetrathionat-Ion.



Das Ende der Titration wird durch das Verschwinden der blauen Farbe der Iod-Stärke-Reaktion angezeigt.

Iodometrische Titrationsen werden in schwach saurer Lösung durchgeführt, da Iod im Alkalischen disproportioniert.



1. Quantitative Bestimmung von As(III) mit Iod

Einführung:

Die Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials E wird durch die Nernst'sche Gleichung beschrieben:

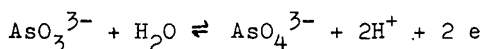
$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

E_0 = Normalpotential, n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen, [Ox] und [Red] = Massenwirkungsprodukte der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer.

Ist die Konzentration sämtlicher an der Reaktion beteiligten Stoffe 1 $\left[\frac{mol}{l}\right]$, so wird

$$E = E_0, \text{ da } \frac{0.059}{n} \log 1 = 0.$$

Für das System Arsenit/Arsenat

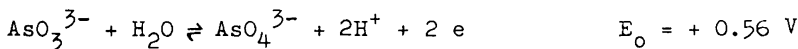


gilt nach der Nernst-Gleichung

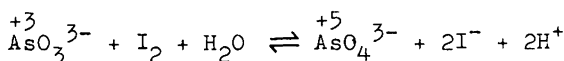
$$E = E_0 + \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{[AsO_4^{3-}] \cdot [H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

Das Redoxpotential kann durch Veränderung der Konzentration von AsO_4^{3-} , H^+ und AsO_3^{3-} beeinflusst werden. Es ist besonders stark vom p_H -Wert abhängig, da die Wasserstoffionen-Konzentration in der 2. Potenz eingeht.

Die Normalpotentiale für die Redoxsysteme Arsenit/Arsenat und Iodid/Iod sind annähernd gleich.



Zwischen Arsenit/Arsenat und Iod/Iodid stellt sich daher ein Gleichgewicht ein,



das nicht eindeutig auf der einen oder anderen Seite liegt. Wenn man aber die Konzentration der in der Gleichung rechts auftretenden Wasserstoffionen, z. B. durch Zusatz von NaHCO_3 , stark erniedrigt, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Dabei sinkt nach der Nernst-Gleichung das Redox-Potential des Systems Arsenit/Arsenat so weit ab, daß Arsenit quantitativ von Iod zu Arsenat oxidiert wird. Umgekehrt kann man in sehr stark saurer Lösung Iodid durch Arsenat zu Iod oxidieren.

Problemstellung:

Der Gehalt einer As(III)-Lösung wird durch Titration mit eingestellter Iodlösung bestimmt (Indikator Stärkelösung).

Fehlergrenze $\pm 1 \%$.

Durchführung der Versuche:

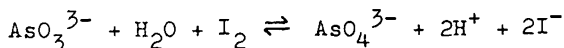
Die As(III)-Lösung, die Sie in einem einen Tag vorher bereitgestellten 100-ml-Meßkolben erhalten haben, wird bis zur Marke aufgefüllt. Eine 25-ml-Probe wird mit 50 ml dest. Wasser verdünnt und mit 3 ml Stärkelösung versetzt. Die Probe wird nach Zusatz von 3-5 g NaHCO_3 mit 0.1 N Iodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Es werden 3 Proben titriert.

Protokollführung:

Berechnen Sie aus dem Verbrauch an 0.1 N Iodlösung die in den 25-ml-Proben enthaltene Menge Arsen sowie die Gesamtmenge Arsen.

Rel. Atomgewicht As: 74,92.

Bei der iodometrischen Bestimmung von Arsenit müssen die Protonen aus dem Gleichgewicht entfernt werden.



Wäre zu diesem Zweck nicht Natronlauge besser geeignet als NaHCO_3 ?

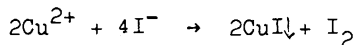
2. Iodometrische Cu²⁺-Titration

Einführung:

Nach der Lage der Normalpotentiale müßte das Oxidationsmittel I₂ bei den Einheiten der Konzentration Cu⁺ zu Cu²⁺ oxidieren und dabei selbst in I⁻ übergehen.



Bei der Vereinigung von Cu²⁺-Lösungen mit KI tritt jedoch Iod-ausscheidung unter Bildung von Cu⁺ ein.



Dieses nach Lage der Normalpotentiale unerwartete Verhalten kann mit Hilfe der Nernst-Gleichung erklärt werden.

$$E = E_0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

CuI ist nämlich schwerlöslich und damit ist die Cu⁺-Konzentration in der Lösung außerordentlich klein. Das Redoxpotential des Systems Cu²⁺/Cu⁺ wird dadurch so hoch, daß Cu²⁺ Iodid-Ionen quantitativ zu I₂ oxidiert.

Problemstellung:

Eine Cu²⁺-Lösung unbekannter Konzentration wird mit KI versetzt. Das ausgeschiedene Iod wird mit eingestellter Na₂S₂O₃-Lösung titriert. Fehlergrenze ± 2 %.

$$n = \frac{\text{mol}}{e} = 2 \cdot n \quad \begin{matrix} 2 \cdot 0.05 \text{ mol} \\ 0.1 \text{ mol} \end{matrix}$$

$$n = \frac{1}{2} \cdot n$$

$$C_{\text{I}_2} = 2$$

$$n \cdot n \cdot \text{I}_2 = 0.05 \cdot 2 = 0.1$$

$$0.1 \cdot 0.05 \cdot \text{I}_2 = 0.005 \text{ mol As}$$

$$\text{mol Cu}^{2+} \cdot \text{I}_2 = \text{mol} \cdot 0.05 \cdot 4 = \dots [\text{As}]$$

$$15 \cdot 0.005 \cdot 4 = 0.3 \text{ mol}$$

Durchführung der Versuche:

Die in dem einen Tag vorher bereitgestellten 100-ml-Kolben erhaltene Cu^{2+} -Lösung wird auf 100 ml gebracht. 25 ml davon werden mit 5 ml Eisessig und 3 g KI p. A. versetzt, gründlich gemischt und mit 0.1 N Natrium-thiosulfat-Lösung zunächst bis zum Verblässen der Braunfärbung titriert. Dann gibt man 2 g festes NH_4SCN sowie 3 ml Stärkelösung zu und titriert auf einen bleibenden elfenbeinfarbenen Ton. Bei Zusatz von NH_4SCN ist der Endpunkt der Titration besser zu erkennen. Es werden 3 Proben titriert.

Protokollführung:

Berechnen Sie den Cu-Gehalt der erhaltenen Lösung. Rel. Atomgewicht Cu 63.54.

Schutzbrille tragen!



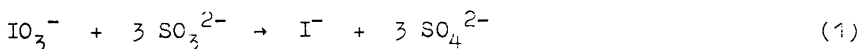
xx. Die Landolt-Reaktion (Iodat-Sulfit-Reaktion)

Herstellung einer etwa 0.1 N KMnO_4 -Lösung

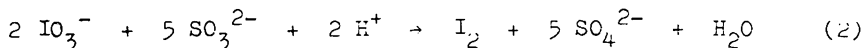
1. Die Landolt-Reaktion

Einführung:

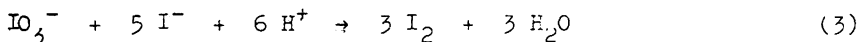
Iodat wird von überschüssigem Sulfit zu Iodid reduziert:



Liegt das Iodat im Überschuß vor, so entsteht in saurer Lösung Iod:

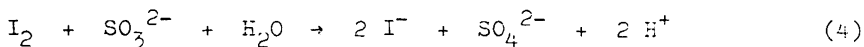


Mit Iodid reagiert Iodat in saurer Lösung ebenfalls zu Iod:



Nach der Stöchiometrie der Gleichung (1) sollte bei der Umsetzung von Iodat mit Sulfit dann Iod auftreten, wenn bei Reaktionsbeginn $[\text{IO}_3^-]/[\text{SO}_3^{2-}] > 1/3$. Aber auch dann bleibt in verdünnter Lösung die Bildung von Iod nach dem Zusammengeben der Komponenten zunächst aus. Erst nach einer bestimmten, berechenbaren Zeit - der Inkubationszeit - setzt plötzlich die Iodausscheidung ein und die Lösung färbt sich bei Anwesenheit von Stärke tiefblau. Wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, erfolgt der Farbumschlag schlagartig; die Inkubationszeit ist ausgezeichnet reproduzierbar.

Die Verzögerung der Iodausscheidung wurde von Landolt ausführlich untersucht und richtig gedeutet. Die Reaktion wird daher Landolt-Reaktion oder auch Iod-Uhr genannt. Sie beruht darauf, daß Iod durch Sulfit nach



schneller verbraucht wird, als es nach (2) oder durch Reaktion des nach (1) gebildeten I^- mit IO_3^- nach (3) entsteht.

Darum kann solange kein I_2 auftreten, als noch SO_3^{2-} -Ionen vorhanden sind. Erst wenn alles Sulfid verbraucht ist, erschließen die Reaktionen (1) und (4), und es beginnt die Iodausscheidung nach Gleichung (3).

Die Inkubationszeit ist die Zeit, nach der alles Sulfid verbraucht ist bzw. die Iodidkonzentration ihren Höchstwert erreicht hat. Die Reaktion (1) stößt gewissermaßen den ganzen Vorgang an, sie liefert das erste Iodid. Danach läuft - neben (1) - die Reaktionsfolge (3), (4) ab, deren Bruttoreaktion von (1) nicht zu unterscheiden ist. Die Folge (3), (4) beschleunigt sich selbst (Autokatalyse), weil bei jedem Durchlauf aus 5 Iodidionen 6 entstehen, die sofort wieder in (3) bzw. (4) eingreifen.

a) Konzentrationsabhängigkeit der Inkubationszeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit (und damit in diesem Versuch auch die Inkubationszeit) ist von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer abhängig. Nur (1) und (3) beeinflussen die Inkubationszeit; (4) läuft unmeßbar rasch ab. Die Inkubationszeit nimmt mit sinkender IO_3^- und H^+ -Konzentration zu, mit wachsender SO_3^{2-} -Konzentration nur soweit (1) maßgebend ist. In den folgenden Versuchen wird $[H^+]$ konstant gehalten, ebenso das Verhältnis $[IO_3^-]/[SO_3^{2-}] = 1$. Die Konzentrationen selbst werden in einer Verdünnungsreihe verringert. Der Einfluß der Verdünnung auf die Inkubationszeit wird untersucht.

b) Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit

Die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion ist über folgende Beziehung mit der absoluten Temperatur T verknüpft:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Dabei sind A eine Konstante, E die Arrhenius-Aktivierungsenergie und R die Gaskonstante. Für die meisten Reaktionen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu, nach einer Faustregel bei einer Temperaturerhöhung um $10^\circ C$ auf das 2- bis 4-fache. Der Einfluß der Temperaturänderung ($0^\circ C$, $20^\circ C$, $40^\circ C$) auf die Inkubationszeit wird untersucht.

Versuchsdurchführung:

Folgende Lösungen werden benötigt:

1. 240 ml 0.01 M KIO_3 -Lösung
2. 840 ml 0.1 M H_2SO_4 -Lösung
3. 120 ml Stärkelösung
4. 240 ml 0.01 M Na_2SO_3 -Lösung

Die Lösungen 1 und 4 werden durch Einwägen und Auflösen von KIO_3 und Na_2SO_3 hergestellt. Rel. Atomgewichte: K 39, I 127, O 16, Na 23 und S 32. 0.1 M H_2SO_4 wird durch Verdünnen von 2 N H_2SO_4 (= verd. H_2SO_4) bereitet. Der Assistent kontrolliert nach Ihren Berechnungen die erforderlichen Einwaagen und das Vorgehen beim Verdünnen.

Bei jedem Versuch werden - am besten in einem 500-ml-Erlenmeyer-Kolben - die Lösungen 1. bis 3. vereinigt. Dann wird die Sulfitlösung in einem Guß hinzugegeben, wobei durch kräftiges Umschwenken für eine gute Durchmischung der Lösung gesorgt wird. Vom Augenblick dieser Zugabe bis zum Auftreten der blauen Farbe (bei höherer Temperatur der braunen Iod-Farbe) wird die Zeit möglichst genau gemessen (Uhr mit Sekundenzeiger genügt). Die gewünschte Temperatur wird vor dem Zusammengeben der Lösungen durch Eintauchen in ein Bad (Eisbad, Wasserbad) eingestellt und während der Reaktion konstant gehalten.

Jeder Versuch sollte zweimal durchgeführt werden.

Protokollführung:

ml KIO_3 - Lösung	ml Stärke- Lösung	ml 0.1 M H_2SO_4	ml H_2O	ml Na_2SO_3 - Lösung	ml Gesamt- volumen	°C Temp.	sec. Inkub.- zeit	
20	10	30	40	20	120	20		
20	10	60	130	20	240	20		
20	10	90	220	20	360	20		
20	10	120	310	20	480	20		
20	10	60	130	20	240	0		
20	10	60	130	20	240	40		

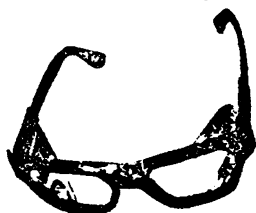
2. Herstellung einer etwa 0.1 N KMnO_4 -Lösung

In Versuch XXI wird eine KMnO_4 -Lösung genau bekannten Titers benötigt. Dazu ist folgende Vorarbeit zu leisten:

Versuchsdurchführung:

Man löst etwa 1 g KMnO_4 in einem 600-ml-Becherglas in 300 ml dest. Wasser und erhitzt etwa 30 min. bis fast zum Sieden. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, filtriert man sie durch einen A2-Porzellanfiltertiegel und bewahrt sie in einer mit Namen versehenen 500-ml-Schliff-Flasche auf.

Schutzbrille tragen!

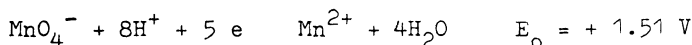


XXI. Herstellung einer eingestellten KMnO_4 -Lösung.
Manganometrische Bestimmung von Ca^{2+}

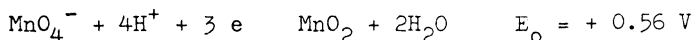
1. Herstellung einer eingestellten KMnO_4 -Lösung

Einführung:

KMnO_4 ist ein starkes Oxidationsmittel. Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln in saurer Lösung wird es zu Mn(II) reduziert:



Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln im alkalischen Bereich geht es in Mn(IV) über:



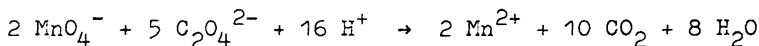
Die Menge eines Oxidationsmittels oder Reduktionsmittels, die ein Äquivalent Elektronen aufnimmt oder abgibt (entspricht einem Äquivalent Wasserstoff oder Chlor) wird als 1 Äquivalent bezeichnet. Damit stellt 1 Mol KMnO_4 beim Übergang in Mn^{2+} (Aufnahme von 5 Äquivalenten Elektronen) 5 Äquivalente und beim Übergang in MnO_2 (Aufnahme von 3 Äquivalenten Elektronen) 3 Äquivalente dar. Eine 1 N Lösung (1 Äquivalent/Liter) von KMnO_4 enthält also bei der Reduktion in saurer Lösung 1/5 Mol KMnO_4 /Liter und bei der Reduktion in alkalischer Lösung 1/3 Mol KMnO_4 /Liter.

Das MnO_4^- -Ion besitzt eine so intensive Eigenfarbe, daß bei manganometrischen Titrationen kein Indikator erforderlich ist. Solange noch Reduktionsmittel vorhanden ist, wird das violette MnO_4^- -Ion in das nahezu farblose Mn^{2+} -Ion bzw. das schwerlösliche MnO_2 übergeführt. Der erste Tropfen überschüssiger MnO_4^- -Lösung färbt die Lösung violett und zeigt damit den Endpunkt der Titration an.

Wenn man eine genau abgewogene Menge einer analysenreinen Substanz in einer bestimmten Menge Wasser auflöst, kann man aus der Einwaage und dem Volumen der Lösung die Konzentration (Molarität bzw. Normalität) berechnen. Ist die eingesetzte Verbindung nicht ganz rein oder treten beim Auflösen in Wasser Nebenreak-

tionen ein, so erhält man eine Lösung, deren Titer man nur ungefähr angeben kann. Der Gehalt der Lösung muß in diesen Fällen mit Hilfe von sogenannten Ur titersubstanzen bestimmt werden.

KMnO_4 kann zwar mit hoher Reinheit hergestellt werden, beim Auflösen in Wasser reagiert es jedoch mit Staubteilchen, organischen Verunreinigungen, NH_3 -Spuren und anderen Reduktionsmitteln, so daß der Titer der erhaltenen Lösung nicht ganz der Einwaage an KMnO_4 entspricht. Als Ur titersubstanz für die Einstellung einer KMnO_4 -Lösung eignet sich Natriumoxalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Diese Verbindung läßt sich leicht analysenrein darstellen und sie löst sich unzersetzt in Wasser. In saurer Lösung entsteht aus $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, die von MnO_4^- quantitativ zu CO_2 oxidiert wird.



Die Titration mehrerer Einwaagen an $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ermöglicht die genaue Ermittlung des Gehalts der KMnO_4 -Lösung. Der Titer einer eingestellten KMnO_4 -Lösung nimmt beim Stehen langsam ab. Er sollte vor jeder Bestimmung mit $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ überprüft werden.

Die in Versuch XXI hergestellte Lösung wird nicht genau 0.1 N an KMnO_4 sein. Eine Verdünnung auf diese Normalität ist normalerweise auch nicht erforderlich, da mit dem ermittelten Titer alle Berechnungen durchgeführt werden können.

Problemstellung:

Der genaue Titer einer ungefähr 0.1 N KMnO_4 -Lösung wird mit Natriumoxalat als Ur titersubstanz ermittelt. Die eingestellte Lösung wird anschließend zur Bestimmung der unbekannten Konzentration einer Ca^{2+} -Lösung verwendet.

Versuchsdurchführung:

Nach Filtration der in Versuch XXI hergestellten etwa 0.1 N KMnO_4 -Lösung durch einen A2-Porzellanfiltertiegel wird der genaue Gehalt durch Titration von Natriumoxalat ermittelt. Zur Bestimmung des Titors wird eine Probe von etwa 100-150 mg $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (genau wägen!) in einem 300-ml-Weithalskolben in 75 ml heißem dest. Wasser gelöst. Anschließend versetzt man mit etwa 20 ml einer 20 %igen Schwefelsäure und titriert die 80-90°C heiße Lösung (Kochplatte) unter dauerndem Umschütteln langsam mit der einzustellenden KMnO_4 -Lösung, bis eine schwache, ca. 20-30 Sekunden bleibende Rosafärbung erreicht wird. Die ersten Tropfen werden nur sehr langsam entfärbt. Dann katalysiert das gebildete Mn^{2+} die Redoxreaktion. Man vermeide einen stellenweisen Überschuß von KMnO_4 -Lösung, da sich diese in der heißen, stark sauren Lösung unter Sauerstoffentwicklung zersetzen kann.

Es sind mindestens 3 innerhalb von 1 % übereinstimmende Bestimmungen durchzuführen.

Protokollführung:

Berechnen Sie die Normalität der eingestellten KMnO_4 -Lösung mit Hilfe folgender relativer Atomgewichte: Na 22.99; C 12.011; O 15.999.

Um welchen Betrag ändert sich das Redoxpotential des Systems $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, wenn der Quotient $\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$ um das Zehnfache zunimmt?

2. Manganometrische Bestimmung von Ca^{2+}

Einführung:

Ca^{2+} kann gravimetrisch und maßanalytisch bestimmt werden. Für die Maßanalyse geeignet ist die Komplexbildung mit Chelat-Komplexbildnern wie Ethylendiamintetraessigsäure. Für die Gravimetrie kommen die Fällungen mit Carbonationen bzw. Oxalationen in Betracht. Die Wägeform für den Carbonat-Niederschlag ist CaCO_3 bzw. nach dem Glühen bei Rotglut CaO . Der Oxalatniederschlag kann als $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewogen werden. Er kann aber auch bei 500°C in CaCO_3 bzw. durch Glühen in CaO umgewandelt werden.

Für die Trocknung von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kommt nur ein sehr eng begrenzter Temperaturbereich in Frage. Daher löst man den Niederschlag häufig auf und titriert das in ihm enthaltene $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ manganometrisch. Obwohl Ca^{2+} gegen Oxidationsmittel indifferent ist, läßt es sich also über die Oxalatfällung oxidimetrisch bestimmen.

Problemstellung:

Eine Ca^{2+} -Lösung unbekannter Konzentration wird mit Oxalationen in schwach alkalischer Lösung gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und in Säure gelöst. Die entstehende $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -haltige Lösung wird mit der in Versuchsteil 1 eingestellten KMnO_4 -Lösung titriert. Fehlergrenze $\pm 2\%$.

Durchführung der Versuche:

Der die Ca^{2+} -Lösung enthaltende 100-ml-Meßkolben, den Sie einen Tag vor Versuchsdurchführung bereitgestellt haben, wird aufgefüllt. Eine 25-ml-Probe wird in einem 600-ml-Becherglas auf etwa 100 ml verdünnt und mit 5 ml konz. HCl und einigen Tropfen Methylrot versetzt. Man erhitzt die Flüssigkeit auf etwa 70°C , gibt eine filtrierte Lösung von 3 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ca. 100 ml H_2O hinzu und läßt halbkonz. NH_3 unter Umrühren zutropfen, bis die Farbe in gelb um-

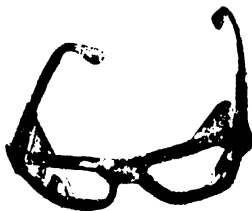
schlägt. Nach 1 Std. Stehen bei Raumtemperatur filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel A₂ und wäscht dreimal mit 10 ml Wasser nach. Anschließend gibt man den Tiegel mit dem Niederschlag in einen 300-ml-Erlenmeyer-Kolben und versetzt unter Umschwenken mit 100 ml heißer 20 %iger Schwefelsäure. Anschließend titriert man bei 80-90 °C (Kochplatte) mit der eingestellten KMnO₄-Lösung. Der Tiegel bleibt dabei am einfachsten im Erlenmeyer-Kolben. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Rosa-färbung 10-20 Sekunden erhalten bleibt. Kurz vor Erreichen des Endpunkts wird nochmals aufgekocht. Es werden mindestens drei Proben titriert.

Protokollführung:

Berechnen Sie aus dem Verbrauch an eingestellter KMnO₄-Lösung den Ca-Gehalt der gegebenen Lösung. Rel. Atomgewicht Ca 40.08.

Zur Zurückdrängung der Löslichkeit von CaC₂O₄ kann man als Waschflüssigkeit für den Niederschlag auch CaC₂O₄-haltiges Wasser verwenden. Berechnen Sie a) wieviel CaC₂O₄ sich in 100 ml reinem Wasser löst und b) wieviel CaC₂O₄ aus dem Niederschlag sich in 100 ml gesättigter wässriger CaC₂O₄-Lösung löst! Welcher Fehler ergäbe sich für Ihre Bestimmung, wenn Sie Ihren Niederschlag mit 100 ml reinem Wasser waschen würden ($L_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 10^{-9}$; rel. Atomgewichte: Ca 40.08; C 12.011; O 15.999)?

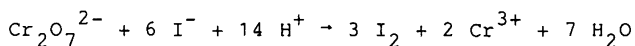
Schutzbrille tragen!



XXII. Trennung und Bestimmung von Eisen und Chrom

Eine analytische Methode, um Eisen und Chrom voneinander zu trennen, ist die quantitative Abtrennung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus der Lösung. Nach Auflösen in HCl wird Eisen, wie bereits in Versuch XIX geübt, chromatometrisch titriert. Voraussetzung für die Trennung von Eisen und Chrom ist das Vorliegen von Fe^{3+} und Cr^{6+} .

Kaliumchromat bzw. -dichromat vermag in saurer Lösung als starkes Oxidationsmittel Iodid quantitativ zu Iod zu oxidieren:



Die Umsetzung vollzieht sich nur in stark saurer Lösung genügend rasch; es empfiehlt sich jedoch nicht, mehr Säure als angegeben zuzusetzen.

Problemstellung

Fe und Cr werden nebeneinander quantitativ bestimmt. Hierzu wird Fe^{3+} als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt und durch Filtration von löslichen Bestandteilen getrennt. Nach Auflösen und Reduktion titriert man mit 0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung. Das Filtrat versetzt man mit Kaliumiodid und titriert das ausgeschiedene Iod mit eingestellter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Fehlergrenzen: Eisenbestimmung $\pm 3 \%$; Chrombestimmung $\pm 3 \%$. Bei größeren Abweichungen muß die Trennung wiederholt werden.

Durchführung der Versuche

Eisenbestimmung: Man überführt die Eisen/Chromat-Lösung aus dem 100-ml-Meßkolben quantitativ in ein großes Becherglas, verdünnt

die Lösung mit Wasser auf etwa 150 ml und erhitzt bis nahe zum Sieden. Dann gibt man in dünnem Strahl etwa halbkonzentrierte NH_3 -Lösung unter dauerndem Umrühren im Überschuß zu, bis das Fe-hydroxid (braun) ausflockt. Man wirbelt den Niederschlag auf, gibt eine kleine Spatelspitze NH_4NO_3 zu, läßt absitzen und filtriert durch ein Faltenfilter in einen 500-ml-Meßkolben. Der im Filter gesammelte Niederschlag wird bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Filtrats mit dest. H_2O ausgewaschen. Das Filtrat wird später zur Chrombestimmung verwendet. Zur Eisenbestimmung wird der Niederschlag dann durch Auftropfen einer heißen, halbkonz. HCl -Lösung (ca. 100 ml) gelöst. Die Lösung tropft in einen sauberen 250-ml-Meßkolben. Es wird mit dest. Wasser gut nachgewaschen. Der Meßkolben wird auf Raumtemperatur (20°C) abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt.

Zur Titration entnehmen Sie dem 250-ml-Kolben Proben zu je 50 ml! Jede Probenlösung wird mit 10 ml halbkonz. HCl versetzt und bis fast zum Sieden erhitzt. Unter dauerndem Umschwenken gibt man SnCl_2 -Lösung tropfenweise zu, bis die Lösung farblos geworden ist und fügt noch einen Tropfen im Überschuß zu. Die Lösung wird unter Zugabe von Eisbrocken abgekühlt und in einem Guß mit 10 ml 5 % HgCl_2 -Lösung versetzt. Hierbei entsteht ein weißer, seidenglänzender Niederschlag von Hg_2Cl_2 . Die Bestimmung wird verworfen, wenn der Niederschlag ausbleibt oder durch Abscheidung von Hg grau erscheint. Die Lösung wird hierauf auf etwa 200 ml verdünnt und mit 10 ml 2 N H_2SO_4 , 2 ml 85 % H_3PO_4 und 10 Tropfen Redoxindikator versetzt. Nun wird unter Schütteln mit 0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung titriert, bis die Farbe von grün nach violett umschlägt.

Chrombestimmung: Man verdünnt 50 ml des chromathaltigen Filtrats in einem Erlenmeyer-Kolben auf 300 ml und gibt nacheinander 4 g KHCO_3 und 25 ml 50 %ige H_2SO_4 zu. Nach der Zugabe von 2 g KI schlägt die Farbe nach Orange um. Man wartet einige Minuten und titriert dann mit 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung unter andauern-

dem Umschwenken, bis die Lösung gelblichgrün erscheint. Nun versetzt man mit 3 ml Stärkelösung und titriert weiter bis zum Umschlag von Dunkelblau nach Hellblaugrün.

Protokollführung

Berechnen Sie den Eisen- und Chromgehalt der gegebenen Lösung!

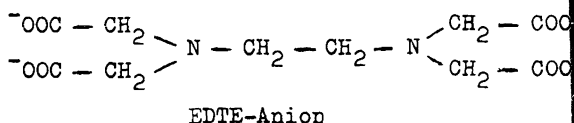
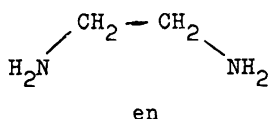
Relative Atomgewichte: Fe 55.847

Cr 51.996

XXIII. Komplexometrie. Bestimmung der Wasserhärte

Einführung:

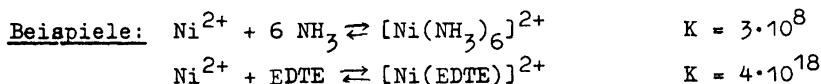
Komplexe bestehen aus Zentralatomen oder Zentralionen und Liganden. Häufig sind die Liganden Anionen wie F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , NO_2^- usw. Aber auch neutrale Moleküle, wie Wasser, Ammoniak und organische Verbindungen, treten als Liganden auf. Liganden, die zwei oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten, können zwei oder mehrere Koordinationsstellen des Zentralions besetzen. Ein Beispiel für einen zweizähnigen Liganden ist Ethylendiamin, en. Ethylendiamintetraessigsäure, EDTE, wirkt als sechszähniger Ligand.



Als Maß für die Komplexstabilität definiert man für die Reaktion des Metallions M mit dem Liganden L zum Komplex ML_n die Stabilitätskonstante K:

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

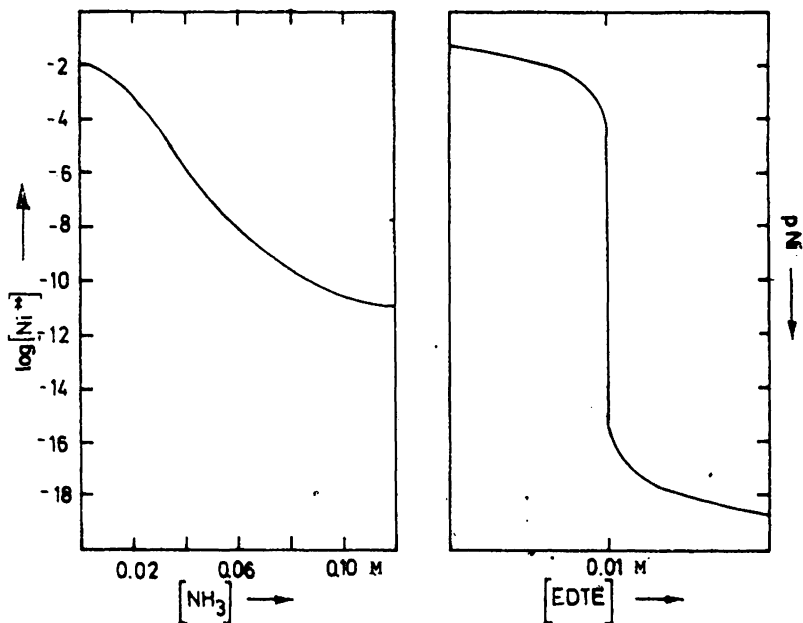
$$K = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$



Komplexe mit Chelat-Liganden sind in der Regel wesentlich stabiler als Komplexe mit einzähnigen Liganden. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn sich, wie im Falle der Liganden en und EDTE, fünfgliedrige Ringe ausbilden können. Er beruht auf einem Entropieeffekt. Die Abbildungen zeigen die Änderungen

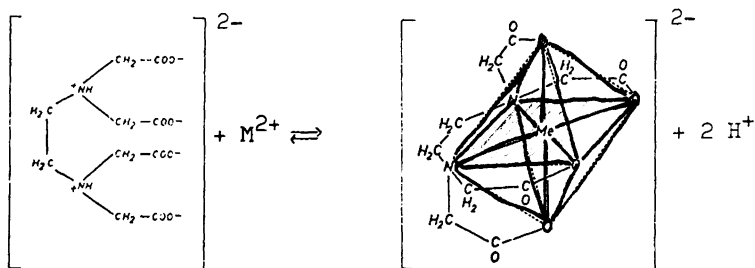
von $-\log [\text{Ni}^{2+}] = p_{\text{Ni}}$ bei Zusatz von NH_3 bzw. EDTE. Sie entsprechen den Neutralisationskurven, bei denen p_{H} gegen die zugegebene Menge an OH^- aufzutragen ist.

Dabei ändert sich die Metallionenkonzentration umso stärker, je größer K ist. Der kleinen Änderung von p_{Ni} bei der Bildung des 1:6-Komplexes mit NH_3 steht die große Änderung von p_{Ni} bei der Bildung des 1:1-Komplexes mit EDTE gegenüber.



Titration von 0.01 M Ni^{2+} mit 0.01 M NH_3 bzw. 0.01 M EDTE

Das EDTE-Anion bildet 1:1-Komplexe oktaedrischen Aufbaus mit zahlreichen Metall-Ionen. Diese Reaktion ist zur maßanalytischen Bestimmung von Metall-Ionen geeignet (Komplexometrie). Zur Entfernung der bei der Reaktion entstehenden H^+ werden die Titrations meist in gepufferten Lösungen durchgeführt.



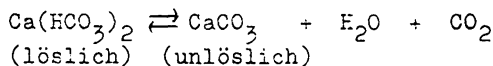
Der Endpunkt bei der komplexometrischen Titration läßt sich mit Hilfe von Metallindikatoren erkennen; Metallindikatoren sind Komplexbildner, die metallgebunden eine andere Farbe aufweisen als im freien Zustand und die mit den Metallionen schwächere Komplexe bilden als EDTE.

Bei der komplexometrischen Titration spielen sich nacheinander folgende Vorgänge ab: Versetzt man eine Metall-Ionen enthaltende Lösung mit einer geringen Menge eines Metallindikators, so wird ein entsprechender Teil der Metall-Ionen komplexiert. Die Probelösung nimmt die Farbe des gebildeten Metallindikator-Komplexes an. Bei der Titration mit EDTE werden zunächst die freien Metall-Ionen der Lösung in den EDTE-Komplex überführt. Am Schluß der Titration verdrängt EDTE den Metallindikator aus dem weniger stabilen Metall-Indikatorkomplex. Dabei wird der Indikator in Freiheit gesetzt. Die Farbänderung zeigt den Titrationsendpunkt an.

Außer EDTE gibt es noch andere Komplexe. Der Nachteil der Komplexe ist ihr unspezifischer Charakter. Sie reagieren mit fast allen Metall-Ionen. Trotzdem ist die quantitative Bestimmung von Metall-Ionen nebeneinander möglich, wenn man verschiedene Indikatoren verwendet, bestimmte p_H -Bedingungen einhält, störende Metall-Ionen komplexiert usw.

Auch die Wasserhärte läßt sich sehr einfach komplexometrisch bestimmen. Ursache der Wasserhärte ist der gebietsweise wechselnde Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen, hauptsächlich $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und CaSO_4 .

Der durch $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ bedingte Härteanteil - "temporäre Härte" genannt - verschwindet beim Kochen. Dabei wird das Gleichgewicht



nach rechts verschoben, Kohlendioxid entweicht und das unlösliche Calciumcarbonat fällt aus. Den Rest zur Gesamthärte macht die "permanente Härte" aus, die im wesentlichen auf CaSO_4 zurückgeht und die nicht durch Kochen beseitigt werden kann. 1 deutscher Härtegrad (1°d) $\hat{=}$ 7.14 mg Ca^{2+} /l Wasser oder 10.0 mg CaO/l Wasser. Der geringe durch Magnesiumsalze bedingte Härteanteil wird bei der Bestimmung der Gesamthärte ebenfalls in Ca- bzw. CaO-Äquivalente umgerechnet.

Problemstellung:

Der Gehalt einer unbekannten Calciumlösung wird komplexometrisch mit Calconcarbonsäure als Indikator bestimmt. Zur Ermittlung der Gesamt- sowie der Calciumhärte von Leitungswasser werden die gegebenen Wasserproben im ammoniakalischen Medium gegen Eriochromschwarz T bzw. Calconcarbonsäure mit einer eingestellten Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung titriert.

Durchführung der Versuche:

1. Bestimmung des Ca^{2+} -Gehalts einer CaCl_2 -Lösung: Nach dem Auffüllen des 100-ml-Meßkolbens werden 25-ml-Proben entnommen. In jeder Probe werden 2 KOH-Plättchen gelöst. Dann wird eine kleine Spatelspitze Calconcarbonsäure/ Na_2SO_4 zugegeben. Unter kräftigem Umschwenken titriert man mit 0.1 M Titriplex-III-Lösung bis zum Farbumschlag von weinrot nach blau.

2. Bestimmung der Gesamthärte von Leitungswasser:

50 ml des zu prüfenden Wassers wird eine Indikator-Puffertablette aufgelöst. Nach Zugabe von 1-2 ml konz. Ammoniak wird mit Titriplex-B-Lösung bis zum Farbumschlag nach grün titriert.

3. Bestimmung der Calciumhärte von Leitungswasser:

ul des vorgegebenen Wasserprobe werden auf etwa 100 ml verdünnt. Dann wird mit zwei KOH-Plätzchen alkalisch gemacht und mit einer kleinen Spatelspitze Calconcarbonsäure/ Na_2SO_4 versetzt. Unter kräftigem Rühren titriert man mit 0.01 M Titriplex-III-Lösung bis zum Farbumschlag von weinrot nach blau.

In allen drei Fällen werden mindestens je zwei Proben titriert.

Fehlergrenzen: Ca^{2+} -Bestimmung $\pm 1 \%$

Gesamthärte Leitungswasser $\pm 3 \%$

Calciumhärte Leitungswasser $\pm 3 \%$

Bei Überschreitung dieser Fehlergrenzen müssen die betreffenden Analysen wiederholt werden.

Auswertung

Berechnen Sie den Ca^{2+} -Gehalt der untersuchten CaCl_2 -Lösung!

Relatives Atomgewicht: Ca 40.08

Berechnen Sie für die untersuchte Wasserprobe:

1. Gesamthärte in $^\circ\text{d}$ (deutsche Härtegrade)!

1 ml Titriplex-B-Lösung $\hat{=}$ 2.0 $^\circ\text{d}$ bei Anwendung von 50 ml Wasser.

2. Calcium-Gehalt der gegebenen 50-ml-Wasserprobe in mg
Calcium-Gehalt der gegebenen Wasserprobe in mg Ca^{2+}/l
Calciumhärte in $^\circ\text{d}$

1 $^\circ\text{d}$ = 7.14 mg Ca^{2+}/l .

Rechenweg:

$$1. \text{CaCl}_2 : \underline{\text{Ca}^{2+}} \times [\text{ml}] \cdot 40.08 \cdot 4 = \dots \text{mg}$$

$$2. \text{Gesamthärte} : 1 \text{ ml Titriplex-B} \hat{=} 2^\circ\text{d} \\ \times [\text{ml}] \cdot 2.0 = \dots [^\circ\text{d}]$$

$$3. \text{Ca-Härte} \\ \text{Ca}^{2+} (\text{mg/l}) = x [\text{ml}] \cdot 0.01 \cdot 40.08 \cdot 2 = \dots \text{mg/l Ca}^{2+}$$

XXIV. Manganometrische Bestimmung von Mn(II).

Bromatometrische Bestimmung von Sb(III)

1. Manganbestimmung nach Volhard-Wolff

Einführung:

Mangan erreicht als Element der 7. Nebengruppe des Periodensystems die Oxidationszahl +7, z. B. in MnO_4^- und Mn_2O_7 . Seine niedrigste Oxidationszahl ist -3, z. B. in $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$. Auch für alle Oxidationsstufen dazwischen gibt es Beispiele; besondere Bedeutung haben dabei die Oxidationszahlen +2, z.B. in Mn(II)-Salzen, und +4, z. B. in MnO_2 .

Die Herstellung einer eingestellten KMnO_4 -Lösung für die oxidimetrische Titration ist in Versuch XXI beschrieben. Dort ist auch ausgeführt, daß MnO_4^- in saurer Lösung zu Mn(II) und in alkalischer Lösung zu Mn(IV) reduziert wird. Meist werden manganometrische Bestimmungen in saurer Lösung durchgeführt. Ein Beispiel für eine manganometrische Bestimmung im alkalischen Bereich ist die Titration nach Volhard-Wolff, bei der Mn^{2+} und MnO_4^- in MnO_2 übergehen.

Der Braunstein fällt bei dieser Titration in sehr feiner Verteilung aus. Er nimmt dabei so viel Mn^{2+} auf, daß bei der Titration zu wenig gefunden wird. Durch Zusatz von Zn^{2+} -Salzen kann dies verhindert werden. Die Zn^{2+} -Ionen (d^{10} -Konfiguration) ersetzen dabei die Mn^{2+} -Ionen (d^5 -Konfiguration).

Problemstellung:

Durch Titration mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung wird der Gehalt einer unbekannten Analysenprobe an Mn(II) bestimmt. Fehlergrenze: $\pm 2\%$.

Versuchsdurchführung:

Es werden drei Bestimmungen durchgeführt. Aus einem 100-ml-Meßkolben werden mit einer Vollpipette 25 ml je Bestimmung entnommen, in einen 500-ml-Erlenmeyer-Kolben überführt und mit dest. Wasser auf ca. 400 ml aufgefüllt. Zu der fast kochenden Lösung gibt man 10 g Zinkacetat und so viel Eisessig, daß die durch Hydrolyse trüb gewordene Lösung wieder klar wird. Nach Zusatz von 2 ml Eisessig titriert man zunächst rasch, gegen den Endpunkt zu langsam, unter ständigem Umschwenken mit 0.1 N KMnO_4 -Lösung. Die Lösung wird während der gesamten Titration fast am Sieden gehalten. Ein Überschuß an MnO_4^- ist zu erkennen, wenn sich der Niederschlag abzusetzen beginnt. In der Regel werden die zweite und die dritte Titration genauer sein, wenn der Verbrauch an KMnO_4 schon annähernd bekannt ist.

Protokollführung:

Berechnen Sie den Mn-Gehalt der gegebenen Lösung !

Formulieren Sie die Teilgleichungen und die vollständige Redoxgleichung für die Manganbestimmung nach Volhard-Wolff! Die Gefäße werden mit konz. HCl gereinigt (Abzug). Geben Sie eine Reaktionsgleichung für den ablaufenden Vorgang an!

2. Bromatometrische Bestimmung von Antimon

Einführung:

Eingestellte Lösungen von elementarem Brom sind wegen dessen Flüchtigkeit nicht haltbar. Brom in bekannter Konzentration läßt sich jedoch leicht erzeugen, wenn Bromationen in saurer Lösung mit Bromidionen reagieren. Kaliumbromat ist eine Urtitersubstanz, so daß sich eingestellte Bromatlösungen durch genaues Einwiegen leicht herstellen lassen. Sie können ohne Veränderung

des Titors auch längere Zeit aufbewahrt werden. Da bei Oxidationsreaktionen mit Bromat Bromid entsteht, ist bei bromatometrischen Titrationen ein Zusatz von KBr in manchen Fällen sogar entbehrlich.

Als Indikatoren zur Bestimmung des Endpunktes werden Säure-Base-Indikatoren wie Methylorange, Indigokarmin oder Methylrot verwendet. Die Wirkungsweise dieser Indikatoren hat jedoch nichts mit Säure-Base-Reaktionen zu tun. Sie beruht ausschließlich auf der oxidativen Zerstörung der Farbstoffe durch freies Brom, die einen irreversiblen Prozeß darstellt.

As(III) kann ebenfalls bromatometrisch titriert werden. Da man auch Oxin (8-Hydroxychinolin) bromatometrisch titrieren kann, lassen sich auf diese Weise alle Metallionen bestimmen, die mit Oxin definierte, schwerlösliche Niederschläge bilden.

Problemstellung:

Eine gegebene Sb(III)-Lösung wird mit einer eingestellten Kaliumbromatlösung titriert. Fehlergrenze: $\pm 2\%$.

Versuchsdurchführung:

Es werden drei Bestimmungen durchgeführt. Aus einem 100-ml-Meßkolben werden 25 ml je Bestimmung entnommen, in einen 250-ml-Erlenmeyer-Kolben überführt und mit 10 ml konz. Salzsäure, 25 ml Wasser sowie 2 Tropfen Methylrotlösung versetzt. Bei 60-70 °C wird langsam mit 0.1 N KBrO_3 -Lösung titriert. Gegen den Äquivalenzpunkt zu wird das Bromat nur tropfenweise zugesetzt. Vor jeder neuen Zugabe wird 20 Sekunden lang gewartet. Am Äquivalenzpunkt ist die Lösung völlig entfärbt. Bei der zweiten und dritten Titration ist zu empfehlen, den Indikator erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt zuzusetzen.

Protokollführung:

Berechnen Sie den Sb-Gehalt der gegebenen Lösung!

Rel. Atomgewicht Sb 121.75

Formulieren Sie die Teilgleichungen und die vollständige Redoxgleichung für die Umsetzung von Bromationen und Bromidionen!

Wie viele Redoxäquivalente entsprechen einem Mol KBrO_3 bei der bromatometrischen Titration?

Welchen Vorteil hat die Zugabe des Indikators bei der bromatometrischen Titration kurz vor dem Äquivalenzpunkt gegenüber der Zugabe bei Beginn der Titration?

Formulieren Sie die Strukturformel für Oxin und die Reaktionsgleichung für seine bromatometrische Titration!

XXV. Kolorimetrische Analyse

Einführung

Bei der Analyse von Metallen, Mineralien, Lösungen usw. sind oft Bestandteile zu bestimmen, deren Menge so gering ist, daß sie auf gewichtsanalytischem oder maßanalytischem Wege nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden können. In diesem Falle kann man sich der einfach und rasch durchzuführenden kolorimetrischen Verfahren bedienen. Man führt den zu bestimmenden Bestandteil in eine stark farbige Verbindung über und vergleicht die Farbtintensität der erhaltenen Lösung mit derjenigen einer Lösung bekannten Gehalts.

Nach dem Beer'schen Gesetz ist die Extinktion E (Lichtabsorption) dem Produkt aus Konzentration c [mol/l] und Schichtdicke d [cm] direkt proportional.

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Dabei ist ϵ der sogenannte molare dekadische Extinktionskoeffizient, eine von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängige Stoffkonstante. Die Lichtabsorption ist damit unabhängig von der Verdünnung und nur abhängig von der Anzahl der vorhandenen Teilchen. Bei konstanter Schichtdicke ist die Extinktion der Konzentration direkt proportional.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz verknüpft die Extinktion mit der Intensität des einfallenden Lichts J_0 und der Intensität des durchgelassenen Lichts J_D .

$$J_D = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$$

Der Quotient $\frac{J_D}{J_0}$ wird als die Lichtdurchlässigkeit oder Transparenz D bezeichnet.

Damit gilt

$$\log \frac{J_0}{J_D} = -\log D = E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Konzentrierte Lösungen unterscheiden sich von verdünnten Lösungen durch stärkere Ionenassoziation, durch Änderungen in

der Hydratation usw. Das Beer'sche und das Lambert-Beer'sche Gesetz sind daher für höhere Konzentrationen nicht streng gültig. Trotzdem können diese Gesetze innerhalb beschränkter Konzentrationsbereiche erfolgreich angewendet werden.

Trägt man die Extinktionen E verschieden stark konzentrierter Lösungen gegen die Konzentrationen c auf, so erhält man eine Gerade (Eichkurve). Bestimmt man nun die Extinktion der Analysenlösung, so kann anhand der Eichkurve die Konzentration dieser Lösung sofort angegeben werden.

Photometrische Bestimmung von Eisen

Die Ionen Fe^{2+} und Fe^{3+} bilden eine Reihe von gefärbten Verbindungen, die zur kolorimetrischen Bestimmung herangezogen werden können. So ergeben zum Beispiel Eisen(III)-haltige Lösungen mit SCN^- -Ionen in schwach saurem Medium das intensiv rot gefärbte $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Diese Rotfärbung kann sowohl zur qualitativen wie zur quantitativen Analyse verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Komplexierung von Fe^{2+} mit dem Chelat-Liganden 1,10-Phenanthrolin, auch ortho-Phenanthrolin (ophen) genannt, und die Kolorimetrie des rotgefärbten Komplexes $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$, die hier geübt werden soll. Da Fe^{3+} -Ionen mit 1,10-Phenanthrolin einen schwach blau gefärbten Komplex $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}$ ergeben, muß Fe^{3+} vor der kolorimetrischen Bestimmung quantitativ zu Fe^{2+} reduziert werden. Dies geschieht mit Hydroxylammoniumchlorid.

Problemstellung:

Fe^{3+} wird mit Hydroxylammoniumchlorid zu Fe^{2+} reduziert. Bei pH 3,5 wird Fe^{2+} in den rotgefärbten 1,10-Phenanthrolin-Komplex überführt und in dieser Form kolorimetriert.

Bei Überschreitung einer Fehlergrenze von $\pm 3\%$ muß die Bestimmung wiederholt werden.

Versuchsdurchführung:

Jeweils 4 Studenten bilden bei der Aufstellung der Eichkurve eine Gruppe. Dabei bestimmt jeder Student einen Punkt auf der Eichkurve.

Zur Herstellung der Eichlösungen entnimmt man aus einer 10-ml-Bürette 5, 10, 15 und 20 ml einer schwach sauren Eisen(III)-Lösung bekannten Gehalts. Diese 4 Lösungen werden in 100-ml-Meßkolben mit je 5 ml einer 1 %igen Lösung von Hydroxylammoniumchlorid in Wasser, 5 ml einer 0,25 %igen Lösung von 1,10-Phenanthroliniumchlorid in Wasser sowie 20 ml Acetatpuffer-Lösung versetzt. Der Acetatpuffer wird folgendermaßen bereitet:

12,5 g $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden in 250 ml Wasser gelöst, mit 50 ml Eisessig versetzt und auf 500 ml verdünnt. Die Kolben werden bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Dann werden die Extinktionen der farbigen Lösungen im Kolorimeter gemessen. Dabei werden die Vergleichsküvetten mit Lösungen gefüllt, die außer Eisen alle angegebenen Bestandteile enthalten. Die Extinktionen dieser 4 Lösungen trägt man in einem Diagramm gegen die Eisenkonzentration (mg/100 ml) auf.

Die in dem bereitgestellten 100-ml-Meßkolben befindliche Analysenlösung wird, wie oben für die Eichlösungen beschrieben, behandelt und erst dann bis zur Marke aufgefüllt und kolorimetriert. Mit Hilfe der gemessenen Extinktion sowie der Eichkurve wird der Eisengehalt dieser Lösung bestimmt.

Auswertung:

Zeichnen Sie die Eichkurve für die kolorimetrische Eisenbestimmung! Berechnen Sie den Fe-Gehalt der gegebenen Lösung in mg.

Welche Rolle spielt der Zusatz von Hydroxylammoniumchlorid bei der kolorimetrischen Eisenbestimmung? Reaktionsgleichung!

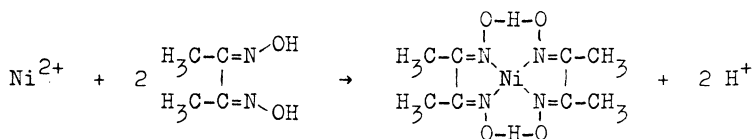
XXVI. Gravimetrische Bestimmung von Ni^{2+} mit Diacetyldioxim.

Vergleichende Versuche zur Komplexstabilität

1. Nickelbestimmung

Einführung

Das Ni^{2+} -Ion neigt zur Ausbildung quadratisch planarer Komplexe (dsp^2 -Hybridisierung). So umgibt sich z. B. das Ni^{2+} -Ion bei der Reaktion mit Cyaniden mit 4 CN^- -Ionen, die an den Ecken eines Quadrates angeordnet sind. Für die analytische Chemie sind quadratisch planare Ni^{2+} -Komplexe mit dem Chelatliganden Diacetyldioxim von Bedeutung. Bei der Komplexbildung werden die 4 Stickstoffatome an das Nickel gebunden. Dabei kommt es zur Ausbildung von fünfgliedrigen Chelatliganden. 2 der Protonen des Liganden werden bei dieser Reaktion abgegeben, die beiden übrigen Protonen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen. Dabei entsteht ein ungeladener Komplex. Neutralkomplexe dieser Art sind in der Regel schwerlöslich in Wasser.



Die Bildung des roten Nickel-bis(diacetyldioximato)-Niederschlags kann sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bestimmung von Ni herangezogen werden. Bei der quantitativen Bestimmung des Nickels mit Diacetyldioxim besteht, wie bei der Verwendung vieler organischer Fällungsmittel, die Gefahr, daß sich das in Wasser wenig lösliche Reagens mit dem Niederschlag abscheidet, wenn man einen zu großen Überschuß des Fällungsmittels verwendet oder längere Zeit in der Kälte stehen läßt.

Problemstellung

Zur Ermittlung der unbekannten Konzentration einer gegebenen Ni^{2+} -Salzlösung wird das Ni^{2+} durch Umsetzung mit Diacetyldioxim quantitativ gefällt und durch Auswaage des gebildeten trockenen Komplexes gravimetrisch bestimmt.

Bei Überschreitung einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$ muß die Bestimmung wiederholt werden.

Versuchsdurchführung

Zunächst werden die G-3-Glasfiltertiegel durch Durchsaugen von Aceton und 30 min. Trocknen bei 110°C vorbereitet. Nach dem Auffüllen des die zu bestimmende Ni^{2+} -Lösung enthaltenden 100-ml-Meßkolbens bis zur Eichmarke werden drei 25-ml-Proben entnommen und in jeweils ein 250-ml-Becherglas gegeben. Die Lösungen werden mit 100 ml dest. Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Zur siedenden Lösung gibt man 10-20 ml der gegebenen Lösung von Diacetyldioxim in Ethanol hinzu. Dann läßt man verd. Ammoniak ganz langsam unter dauerndem Rühren zutropfen, bis die Lösung schwach nach Ammoniak riecht. Nach dem Absitzen des Niederschlags prüft man durch Zugabe von weiterem Fällungsreagens auf die Vollständigkeit der Fällung. Nach etwa einstündigem Stehen auf dem Wasserbad, während dem mehrfach umgerührt wird, wird noch lauwarm durch einen vorher gewogenen G-3-Glasfiltertiegel filtriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit lauwarmem Wasser und zweimal mit je 5 ml Aceton gewaschen und bei $110-120^\circ\text{C}$ 30 min. im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Der Komplexniederschlag kann zur Reinigung der Tiegel mit konz. HCl zerstört werden.

Auswertung

Bestimmen Sie die in der angegebenen Lösung enthaltene Menge an Ni in mg!

Relative Atomgewichte: Ni 58.71 O 15.9994
C 12.01115 H 1.00797
N 14.0067

2. Vergleichende Versuche zur Komplexstabilität

Metallionen stellen je nach Ladung und Größe mehr oder weniger starke Lewis-Säuren dar und liegen in Lösung stets als Solvate bzw. Komplexe vor. Im einfachsten Fall dienen die Lösungsmittelmoleküle (z. B. H_2O) als Liganden (Lewis-Basen). Bei Zugabe von stärkeren Lewis-Basen findet ein Ligandenaustausch statt und es bildet sich die thermodynamisch stabilere Koordinationsverbindung. Allerdings kann diese Ligandenverdrängung sehr langsam erfolgen, so daß ein thermodynamisch instabiler Komplex durchaus inert (d. h. kinetisch stabil) sein kann. Im folgenden soll ausschließlich die thermodynamische Stabilität diskutiert werden. An einigen ausgewählten Beispielen wird qualitativ die Abstufung der Komplexstabilität in Abhängigkeit von der Art der Liganden untersucht.

Problemstellung:

Die unterschiedliche Stabilität von Komplexen des Fe^{3+} -, Cu^{2+} - und Ag^+ -Ions mit verschiedenen Liganden wird qualitativ untersucht.

Durchführung der Versuche:

1. Aus 0.3 ml 0.1 M FeCl_3 -Lösung und 1 ml 0.1 M KSCN-Lösung stellt man sich durch Verdünnen mit dest. Wasser 10 ml einer $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung her. Zu jeweils 5 ml dieser Lösung gibt man
 - a) 10 ml 1 M NaF-Lösung
 - b) 1 ml 0.1 M Titriplex-III-Lösung
2. a) Eine Spatelspitze wasserhaltiges Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) wird im Reagenzglas erhitzt, bis die blaue Farbe verschwindet. Dann wird das weiße, wasserfreie CuSO_4 mit wenigen Tropfen Wasser versetzt.
 - b) Durch weitere Zugabe von 2 bis 3 ml Wasser wird eine CuSO_4 -Lösung hergestellt und so lange tropfenweise mit 2 N NH_3 -Lösung versetzt, bis eine tiefblaue, klare Lösung entstanden ist.
 - c) Zu der nach 2 b) hergestellten Lösung gibt man 1-2 ml 0.1 N Titriplex-III-Lösung.

3. Durch Vereinigung von 2 ml 0.1 M KCl- und 2 ml 0.1 M AgNO_3 -Lösung wird ein Niederschlag von AgCl erzeugt und durch Abdekantieren mehrfach gewaschen. Nach Zugabe von etwa 4 ml Wasser und Schütteln wird die Suspension möglichst gleichmäßig auf 4 Reagenzgläser verteilt. In gleicher Weise stellt man sich AgBr- und AgI-Suspensionen her und teilt sie entsprechend auf. Man erhält so 4 Gruppen, bestehend jeweils aus den 3 verschiedenen Silberhalogenidsuspensionen. Dann gibt man portionsweise zur

1. Gruppe: jeweils 10 ml 2 N NH_3 -Lösung
2. Gruppe: jeweils 10 ml 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung
3. Gruppe: jeweils 10 ml 0.1 M KCN-Lösung
4. Gruppe: jeweils 10 ml 0.1 M Titriplex-III-Lösung

Protokollführung:

Notieren Sie Ihre Beobachtungen!

Erklären Sie die ablaufenden Vorgänge!

Formulieren Sie die zugrundeliegenden Reaktionsgleichungen!

Welche Aussagen bezüglich der Größenordnung der Komplexbildungskonstanten können Sie machen?

$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

$\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + 2\text{Br}^-$

$\text{AgI} + 2\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{I}^-$

	NH_3	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CN^-	EDTE
AgCl	+	+	+	-
AgBr	-	+	+	-
AgI	-	-	+	-

XXVII. Quantitative Cu/Ni-Bestimmung durch Elektrolyse.
Qualitative Versuche zum Redoxbegriff

1. Elektrolytische Cu/Ni-Bestimmung

Einführung:

Unter Elektrolyse versteht man die Zersetzung eines Stoffes durch den elektrischen Strom. Die Elektrolyseapparatur besteht aus einer Gleichstromquelle, die an zwei Elektroden angeschlossen ist, und dem Gefäß zur Aufnahme des Elektrolyten. Dabei ist die Kathode mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden; sie wirkt als Reduktionsmittel. Die Anode ist mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden; sie wirkt als Oxidationsmittel. Bei der Elektrolyse sind die beiden gekoppelten Teilvorgänge, Reduktion und Oxidation, räumlich getrennt. An der Kathode werden Kationen entladen; es kommt bei Metallionen zur Metallabscheidung oder bei H_3O^+ -Ionen zur Wasserstoffentwicklung. An der Anode werden Anionen entladen, was im wäßrigen System sehr häufig zu Sauerstoffentwicklung führt. Bei Verwendung von angreifbaren Elektroden aus Kupfer oder ähnlichen Metallen kann auch anodische Auflösung des Metalls unter Bildung der entsprechenden Kationen eintreten.

Die elektrolytische Zersetzung beginnt erst, wenn die angelegte Spannung (Klemmenspannung U_K) einen bestimmten Mindestwert überschreitet. Elektrolysiert man beispielsweise verdünnte Salzsäure, so geht bei kleinen Spannungen zunächst ein Stromstoß durch die Lösung, durch den an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Chlor abgeschieden wird. Dabei entstehen die beiden Redoxsysteme H_2/H^+ und Cl^-/Cl_2 , die die Halbzellen eines galvanischen Elements bilden, deren Potential der äußeren Spannung entgegengerichtet ist. Der anfängliche Strom kommt daher bald zum Erliegen. Erst wenn mit wachsender Klemmenspannung der Partialdruck der abgeschiedenen Gase den äußeren Druck erreicht, entweichen die Gase und es fließt ein dauernder Strom. Diese Spannung, bei der die Zersetzung des Elektrolyten beginnt, heißt deshalb Zersetzungsspannung U_Z . Sie entspricht der Differenz der Potentiale der beiden Redoxpaare. Wenn Über-

spannungen auftreten, kann die Zersetzungsspannung beträchtlich über dem berechneten Wert liegen. Bei weiterer Steigerung der Spannung wächst die Stromstärke J nach dem Ohmschen Gesetz:

$$J = \frac{U_K - U_Z}{R}$$

Dabei ist R der Widerstand zwischen den beiden Elektroden. Die effektive Spannung ist also die Differenz zwischen Klemmenspannung und Zersetzungsspannung.

Sind mehrere Arten von Kationen und Anionen in der Elektrolytlösung vorhanden, so hängt es vom Potential der Redoxpaare, die sich im System bilden können, und von der Konzentration ab, welche Ionen zuerst entladen werden. An der Kathode ist das die Kationenart, die zum System mit dem höchsten Redoxpotential gehört; an der Anode dagegen die Anionenart, die zum System mit dem niedrigsten Redoxpotential gehört.

Die elektrolytische Cu/Ni-Trennung wird im folgenden Versuch durchgeführt.

Problemstellung:

Kupfer und Nickel werden nacheinander elektrolytisch abgeschieden. Kupfer aus schwefelsaurer Lösung und Nickel aus ammoniakalischer Lösung. Fehlergrenze in beiden Fällen $\pm 2\%$.

Versuchsdurchführung:

Die Elektrolyse wird mit einer Platinnetzkatode (vorher wägen!) und mit einer Platinspiralanode unter Rühren durchgeführt. Die Analysenlösung wird mit 10 ml 20 %iger H_2SO_4 versetzt, quantitativ in ein hohes 250-ml-Becherglas überführt, auf 50-60 ml verdünnt und auf 60 °C erwärmt (Heizung Stufe 1). Man elektrolysiert bei einer Spannung von 2-2.5 V. Nach der vollständigen Kupferabscheidung

(etwa 1 Std.) wird die Kathode mit wenig Wasser, das der Analysenlösung zugefügt wird, abgespült. Dann wird die Kathode getrocknet und gewogen.

Zur Nickelbestimmung wird die Lösung in ein 400-ml-Becherglas überführt und mit konz. Ammoniak neutralisiert. Man setzt weitere 20 ml Ammoniak sowie etwa 3 g Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0.5 g Hydraziniumsulfat $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4$ zu, erhitzt auf 60 °C und elektrolysiert bei 3-4 V. Dazu kann als Kathode das mit dem vorher abgeschiedenen Kupfer bedeckte Winklernetz verwendet werden. Nach 1-2 Std. prüft man auf Vollständigkeit der Nickelabscheidung, indem man einige Tropfen der Lösung mit Diacetyldioximlösung versetzt. Dabei darf keine Farb-reaktion mehr auftreten. Nach der vollständigen Nickelabscheidung wird die Kathode zuerst gut mit Wasser und dann mit Ethanol nachgewaschen. Sie ist nach kurzem Stehen trocken und kann dann gewogen werden. Die Kathode wird durch längeres Kochen mit HNO_3 gesäubert.

Nach der Cu-Abscheidung und dem Waschen mit wenig Wasser, wie oben beschrieben, wird die Elektrode in ein Becherglas mit warmem Wasser gestellt, um noch vorhandene Salzreste aufzulösen. Dann wird die Kathode mit Ethanol abgespritzt und an der Luft getrocknet.

Protokollführung:

Geben Sie den Gehalt der gegebenen Lösung an Cu und Ni in mg an!

2. Qualitative Versuche zum Redoxbegriff

Einführung:

Redoxgleichungen sind nur mit Hilfe eines Säure/Base-Paars zu formulieren, wenn die Sauerstoffbilanz auf den beiden Gleichungsseiten nicht ausgeglichen ist. Bei Redoxreaktionen in wässriger Lösung geschieht das am einfachsten mit dem Paar $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$. Die erhaltene Reaktionsgleichung läßt dann unmittelbar erkennen, ob die Reaktion durch hohen oder niedrigen pH-Wert begünstigt oder behindert wird, also nach dem Prinzip von Le Chatelier in alkalischer oder saurer Lösung durchgeführt werden sollte.

Dabei werden formal auf der Seite des Sauerstoffüberschusses Oxid-Ionen O^{2-} vom sauerstoffhaltigen Partner entfernt und mit H^+ in entsprechender Zahl vereinigt. Auf der anderen Gleichungsseite entsteht dabei die entsprechende Menge H_2O , das Wasserstoff in der Oxidationszahl +1 und Sauerstoff in der Oxidationszahl -2 enthält. Eine Redoxreaktion zwischen H^+ und O^{2-} hat damit nicht stattgefunden.

In Salzschnmelzen ist häufig kein H_2O enthalten. Hier spielt das Oxid-Ion O^{2-} die Rolle, die dem H^+ (bzw. H_3O^+) in wässriger Lösung zukommt. Basische Stoffe geben O^{2-} ab, z. B. Carbonate. Saure Stoffe nehmen O^{2-} auf, z. B. Metallionen oder saure Oxide.

Problemstellung:

Die Redox-Reaktionen von Metallen mit Salzen, die Oxidationsreaktion von Cr(III) in wässriger Lösung mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ bzw. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ sowie die Disproportionierung von Mn(VI) und die Oxidationsschnmelzen von Cr(III) bzw. Mn(II)-Verbindungen mit $\text{KNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ werden untersucht.

Durchführung der Versuche:

1. a) Man löst ein paar Kristalle $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (wenige mg!) in 5 ml Wasser und taucht einen blanken Eisennagel in die Lösung. Nach längerer Reaktionszeit (2-3 Stunden) kann man in der Lösung das entstandene Fe^{2+} nachweisen: Mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ entsteht ein Niederschlag von Berliner Blau.
b) Man löst etwas Sb_2O_3 in verd. Salzsäure und wiederholt den vorhergehenden Versuch mit dem Eisennagel.
2. Eine Lösung von CrCl_3 (wasserhaltig) wird mit 3 %igem $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ versetzt.
3. Ein Mn(II) -Salz bzw. ein Cr(III) -Salz wird auf einer Magnesiarinne mit jeweils der fünffachen Menge $\text{KNO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ geschmolzen und so lange auf Rotglut erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört.
Lösen Sie die erkalteten Schmelzen in Wasser!
Säuern Sie die Lösungen mit verd. H_2SO_4 an!

Protokollführung:

Notieren Sie alle Beobachtungen!

Erklären Sie die auftretenden Veränderungen!

Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen!

XXVIII. Darstellung eines einfachen Präparats

Einführung:

Um ein Metall mit dem Kation M^{n+} in das Salz mit dem Anion X^{-} zu überführen, gibt es folgende wichtige Methoden: Man kann das Metall in der Säure HX auflösen, wenn M unedler als Wasserstoff ist und keine Passivierung eintritt. Man kann das Metalloxid oder Hydroxid mit der Säure HX umsetzen. Dabei entsteht außer dem Metallsalz nur Wasser. Man kann Metallsalze mit der Säure HX umsetzen, wenn sich dabei die zum Anion gehörige Säure verflüchtigt, wie z. B. bei Carbonaten.

Sind die Salze MX_n leichtlöslich, so muß man nach stöchiometrischem Umsatz die Lösungen zur Gewinnung der Salze eindampfen. Sind die Salze MX_n schwerlöslich, so fallen sie aus und können durch Abfiltrieren und Waschen gereinigt werden.

Eine weitere wichtige Methode für die Gewinnung schwerlöslicher Salze ist die doppelte Umsetzung: vereinigt man die Lösungen zweier Salze, die je ein Ion eines schwerlöslichen Salzes enthalten, so tritt eine Fällung ein. Die anderen Ionen verunreinigen die Niederschläge meist nur geringfügig.

Ein Beispiel für die Gewinnung eines schwerlöslichen Salzes durch Auflösung des Metalls in der entsprechenden Säure ist die Darstellung von SnI_2 .

AsI_3 , das durch Elementarsynthese dargestellt wird, ist ein Beispiel für ein festes, kovalentes, feuchtigkeitsempfindliches Halogenid. Ähnliche Verbindungen werden von Phosphor und Antimon gebildet.

Der Komplex $KPbI_3$ läßt sich in Form des Dihydrats und in wasserfreier Form darstellen. Wasserfreies $KPbI_3$ ist ein empfindliches Reagenz auf Feuchtigkeit, da es mit Wasser nicht unter Bildung des Dihydrats, sondern unter PbI_2 -Abscheidung (Gelbfärbung) reagiert.

Den Halogenid-Ionen F^- , Cl^- , Br^- , I^- entsprechen in ihren Eigenschaften einige andere einfach negative Ionen, die als Pseudohalogenid-Ionen bezeichnet werden. Wichtige Beispiele: CN^- , Cyanid-Ion; OCN^- , Cyanat-Ion und SCN^- , Thiocyanat-Ion oder Rhodanid-Ion.

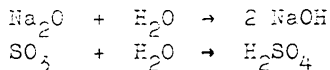
Alle Pseudohalogenide bilden wie die Halogenide Cl^- , Br^- und I^- schwerlösliche AgX -Verbindungen mit Ag^+ -Ionen.

Wie die Pb^{2+} -Chloride, -Bromide und -Iodide ist auch Blei(II)-Rhodanid schwerlöslich. Es wird durch doppelte Umsetzung von löslichen Pb^{2+} -Salzen, z.B. Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, oder Bleiacetat, $Pb(Ac)_2$, mit Rhodanid-Ionen enthaltenden Lösungen hergestellt und fällt dabei aus.

Die meisten Schwermetall-Ionen bilden mit Sulfid-Ionen in Wasser schwerlösliche Sulfide. Manche dieser Sulfide sind unlöslich in Säuren, manche sind unlöslich in Basen. Man benützt die p_H -Abhängigkeit der Löslichkeit der Sulfide in der analytischen Chemie im sog. Kationen-Trennungsgang zur Trennung der Ionen in verschiedene Gruppen.

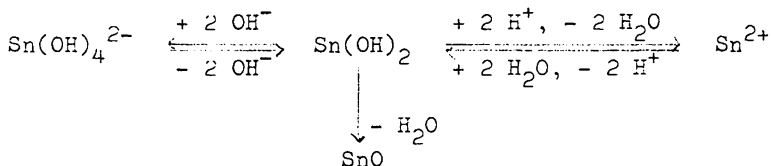
Zur Gruppe der säureunlöslichen Sulfide gehört Bleisulfid, PbS . Es entsteht immer, wenn Blei(II)-Ionen enthaltende Lösungen mit Sulfid-Ionen enthaltenden Lösungen vereinigt werden. Diese Fällungsreaktion führt zu einem amorphen oder nur teilweise kristallisierten Produkt. Kristallin erhält man PbS , wenn man dafür sorgt, daß die Fällung bei sehr niedriger S^{2-} -Konzentration erfolgt. Dazu wird Thioharnstoff $(H_2N)_2CS$ im Alkalischen hydrolysiert. Das bei der geringen Sulfid-Ionen-Konzentration langsam entstehende PbS scheidet sich sofort an bereits ausgefallenenem PbS ab, ohne neue Kristallkeime zu bilden. Der Niederschlag ist im Gegensatz zur Sulfidfällung im sauren Bereich kristallin.

Alkalimetalloxide M_2O und Erdalkalimetalloxide $M'O$ ergeben bei der Reaktion mit Wasser Basen. Nichtmetalloxide ergeben bei der Reaktion mit Wasser Säuren. Beispiele:



Bei der Reaktion von Schwermetalloxiden entstehen Hydroxide, die häufig amphotere Eigenschaften haben. Sie können als Säuren und Basen wirken. Der Säurecharakter überwiegt vor allem bei Oxiden hoher Oxidationsstufen (CrO_3 , Mn_2O_7).

Versetzt man eine Sn^{2+} -enthaltende Lösung mit Natronlauge oder anderen alkalisch reagierenden Stoffen, so fällt ein weißer Niederschlag von $Sn(OH)_2$ aus. Zinn(II)-hydroxid ist wie manch anderes Schwermetallhydroxid eine amphotere Substanz. Es löst sich gleichermaßen in Säuren und Basen. Beim Auflösen in Säuren entstehen Sn^{2+} -Lösungen, beim Auflösen in Basen Stannate(II), auch Stannite genannt.



Zinn(II)-hydroxid ist ein wenig definiertes Zinn(II)-oxid-Hydrat. Wie viele Hydroxide gibt es beim Erhitzen Wasser ab und geht in das entsprechende Oxid SnO über.

Mehrbasige Säuren bilden mehrere Reihen von Salzen. Die zweibasige Schwefelsäure bildet neutrale Salze, in denen beide Wasserstoffionen durch andere Kationen ersetzt sind, und saure Salze, in denen nur ein Wasserstoffion durch ein anderes Kation ersetzt ist.

Ka_2SO_4 Natriumsulfat, neutrales Natriumsulfat
 $NaHSO_4$ Natriumhydrogensulfat, saures Natriumsulfat
früher: Natriumbisulfat

Die dreibasige Phosphorsäure H_3PO_4 bildet 3 Reine von Salzen, primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate:

NaH_2PO_4	Natriumdihydrogenphosphat, primäres Natriumphosphat
Na_2HPO_4	Natriumhydrogenphosphat, sekundäres Natriumphosphat
Na_3PO_4	Natriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat

Neben den sauren Salzen gibt es die basischen Salze. Sie entstehen, wenn in Hydroxiden die OH-Gruppen nur teilweise durch Säurereste ersetzt sind. Ein Beispiel ist die Bildung von BiOI . Geht man von Bi^{3+} enthaltenden Lösungen aus und gibt Natronlauge zu, so fällt in Gegenwart von I^- -Ionen nicht sofort $\text{Bi}(\text{OH})_3$ aus, sondern es bildet sich das schwerlösliche basische Salz BiOI , das man sich durch Wasserabspaltung aus $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{I}$ entstanden denken kann.

Problemstellung:

Jeder Student stellt nach Anweisung des Assistenten eines der 6 folgenden Präparate her.

Versuchsdurchführung:

a) SnI_2

3 g Zinngranalien werden in einem 100-ml-Schliffkolben mit 15 ml konz. Iodwasserstoffsäure übergossen. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers mit CaCl_2 -Trockenrohr erhitzt man längere Zeit zum Sieden, bis das Metall in Lösung gegangen ist und rote Kristalle von SnI_2 sich abzuscheiden beginnen. Das nach dem Abkühlen in größerer Menge ausgefallene Produkt wird durch eine Glasfrittennutsche abgesaugt und gewaschen. Man trocknet im Vakuumexsikkator über CaCl_2 .

Eigenschaften: Rote, kristalline Substanz. Schmp.: 320°C . Sdp.: 720°C . Dichte: 5.28. In Wasser etwas löslich (100 g Lösung enthalten bei 19.8°C 0.96 g, bei 49.5°C 1.72 g, bei 97.3°C 3.70 g SnI_2); in der Wärme löslich in CHCl_3 , CS_2 und C_6H_6 .

b) AsI_3

0.5 g Arsen werden staubfein pulverisiert und in einem 100 ml Rundkolben in 20 ml Schwefelkohlenstoff mit 2.2 g Iod unter Rückfluß gekocht, bis die Iodfarbe verschwunden ist. Das obere Ende des Rückflußkühlers ist mit einem CaCl_2 -Rohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Die Lösung wird im Abzug noch heiß durch ein Faltenfilter filtriert (Vorsicht! CS_2 ist sehr feuergefährlich. Es kann sich auch an einer heißen Kochplatte entzünden!). Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird mit Eis gekühlt, um die Fällung von AsI_3 zu vervollständigen. Die roten Kristalltafeln werden im Vakuumexsikkator getrocknet.

Eigenschaften: Glänzende rote Tafeln oder Blättchen. Sdp.: 403°C ; Smp.: 141.8°C . Dichte: 4.688; löslich in H_2O , konz. HCl , Alkohol, Ether, Schwefelkohlenstoff, Xylol und anderen organischen Lösungsmitteln. An der Luft allmählich Zersetzung zu As_2O_3 und Iod.

c) KPbI_3

3 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ werden in 15 ml warmem dest. Wasser gelöst und unter Rühren mit einer gleichfalls erwärmten Lösung von 12 g KI in 15 ml dest. Wasser versetzt. Zunächst scheidet sich gelbes PbI_2 ab, das beim Erkalten allmählich in blaßgelbes $\text{KPbI}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Das Salz wird auf einer Glasfrittennutsche scharf abgesaugt und durch Abpressen auf einem Tonteller getrocknet.

Die wasserfreie Verbindung wird aus dem Dihydrat durch Auflösen in 15-20 ml trockenem Aceton und anschließendes Füllen mit dem doppelten Volumen Ether erhalten (Vorsicht! Ether ist feuergefährlich!).

Eigenschaften: Das farblose, wasserfreie KPbI_3 ist ein empfindliches Reagens auf Wasser. Es reagiert mit Wasser unter Gelbfärbung (PbI_2 -Bildung). Es wird an feuchter Luft gelb.

$\text{KPbI}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bildet blaßgelbe, nadelförmige, luftbeständige Kristalle. Bei schärferem Trocknen im Exsikkator wird das Kristallwasser unter Bildung des farblosen pulverförmigen KPbI_3 abgegeben.

Beim Erhitzen von $\text{KPbI}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ findet zwischen 30 und 97°C Abgabe des Hydratwassers statt, das zum Teil mit dem wasserfreien Salz unter Zersetzung reagiert. Smp.: 349°C unter beginnender I_2 -Dissoziation. $\text{KPbI}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird von Wasser teilweise unter PbI_2 -Bildung zersetzt. Es ist in wäßriger Lösung nur in Gegenwart eines größeren KI -Überschusses beständig. Es löst sich leicht in Aceton mit hellgelber Farbe.

d) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$

$6 \text{ g } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ werden in 60 ml dest. Wasser gelöst und durch ein Faltenfilter in einen 300-ml -Erlenmeyer-Kolben filtriert, der mit Aluminiumfolie umwickelt ist ($\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ist etwas lichtempfindlich). Unter kräftigem Rühren wird zu dieser Lösung eine ebenfalls filtrierte Lösung von $3.5 \text{ g } \text{KSCN}$ in 35 ml Wasser langsam zugetropft. Nachdem etwa die Hälfte des Thiocyanats zugegeben ist, beginnt sich die Flüssigkeit zu trüben, wobei sich ein immer dichter werdender Niederschlag von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ abscheidet. Nach Beendigung der Reaktion wird der verschlossene Kolben einige Zeit in den Kühlschrank gestellt, um die Kristallisation zu vervollständigen. Der Niederschlag wird auf einer Glasfritte rasch abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ wird im Dunkeln auf einem Tonteller über CaCl_2 im Vakuumexsikkator getrocknet.

Eigenschaften: Weiße, lichtempfindliche Kristallnadeln. Beim Erhitzen tritt oberhalb 190°C Verfärbung unter gleichzeitiger Zersetzung ein. Dichte: 3.82 . Unlöslich in kaltem Wasser.

e) PbS

Man löst 6 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 80 ml dest. Wasser und gibt so viel festes NaOH (etwa 4 g) zu, daß das zunächst ausfallende $\text{Pb}(\text{OH})_2$ quantitativ zu $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$ gelöst wird. Gleichzeitig wird eine Lösung von 1,5 g Thioharnstoff in 80 ml dest. Wasser angesetzt. Nach dem Filtrieren vereinigt man beide Lösungen und erhitzt in einem 600-ml-Becherglas unter Umrühren zum Sieden. Zwischen 38 und 40°C färbt sich die Flüssigkeit braun und beginnt bei etwa 50°C am Boden und an den Wandungen des Gefäßes einen glänzenden Spiegel von PbS abzusetzen. Sollte der Spiegel bei weiterem Erhitzen ein Stoßen der Flüssigkeit verursachen, so gießt man zweckmäßig in ein anderes Gefäß um. Zur vollständigen Abscheidung des PbS muß 10 Minuten lang am Sieden gehalten werden. Der schwere, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gründlich alkalifrei gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Das analysenreine Präparat zeigt unter dem Mikroskop einheitliche, gut ausgebildete Kristalle.

Eigenschaften: Bleigraues, metallglänzendes Kristallpulver; chemisches Verhalten wie die gewöhnlichen amorphen oder teilweise kristallisierten Präparate. Schmp.: 1110°C. Dichte: 7.48.

f) BiOI

7 g Wismutnitrat werden in 11 ml Eisessig gelöst und unter Rühren in eine kalte Lösung von 3 g Kaliumiodid und 4 g Natriumacetat in 200 ml Wasser gegossen. Wenn der Niederschlag gelb bis orange geworden ist (evtl. etwas erwärmen) wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 105-110°C getrocknet.

Eigenschaften: Oranges Kristallpulver bzw. kupferfarbene Kristalle. Das Produkt wird von Wasser auch in der Hitze wenig angegriffen. Bei Rotglut schmilzt BiOI unter teilweiser Zersetzung.

Protokollführung:

Formel und Name des Präparats;

Reaktionsgleichung bzw. Reaktionsschema;

eingesetzte Kolmengen;

sehr kurze Beschreibung der Versuchsdurchführung;

Ausbeute in g und % der Theorie.

XXIX. Hochtemperaturpräparate. Metalledarstellung.

Darstellung von Eisen(III)-chlorid

1. Spinelle

Beim Erhitzen von Kobaltoxid mit Aluminiumoxid entsteht der Spinell CoAl_2O_4 , in dem die Oxid-Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden. Die Al^{3+} -Ionen besetzen die Hälfte der vorhandenen oktaedrischen Hohlräume, während die Co^{2+} -Ionen ein Achtel der vorhandenen tetraedrischen Lücken besetzen.

2. Metalledarstellung

Metalle werden häufig durch Reduktion ihrer Oxide dargestellt. Da Oxide meist ziemlich stabile Verbindungen sind, werden hierzu relativ hohe Temperaturen benötigt. Wenn die Reaktion jedoch in Gang gekommen ist, liefert die Oxidation des Reduktionsmittels in der Regel genügend Wärme zu ihrer Fortführung. In der Technik reduziert man meist mit Kohle und Wasserstoff. Eine wichtige Labormethode ist das aluminothermische Verfahren (Thermitverfahren oder auch Goldschmidt-Verfahren).

Die Bildungswärme von Aluminiumoxid ist sehr groß. Daher können die meisten Metalloxide durch Aluminium reduziert werden. Die Oxidation von Al-Gries liefert so viel Energie, daß sich das Reaktionsgemisch bis auf 2500°C erhitzen kann. Die entstehenden flüssigen Metalle sind dabei durch eine Al_2O_3 -Schutzschicht gegen Luftsauerstoff geschützt. Sie sammeln sich meist als kompakter Regulus am Tiegelboden. Häufig dient Schwefelzusatz zur Erhöhung der Wärmetönung.

Für die Darstellung von Sn im Labormaßstab aus den Oxiden eignet sich besonders KCN als Reduktionsmittel. PbO wird in der Hitze von S^{2-} reduziert, das auch in Form von PbS vorliegen kann. Dieses Verfahren ("Röstreaktionsverfahren"), bei dem ein Teil von PbS ("Bleiglanz") zum Oxid abgeröstet wird (Röstarbeit) und mit dem restlichen PbS zu metallischem Blei umgesetzt wird

(Reaktionsarbeit), hat technische Bedeutung. Der Zusatz eines "Flußmittels", in diesem Fall $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ soll die Vereinigung der Metallkügelchen zu einem Regulus erleichtern und das flüssige Metall gegen Luftsauerstoff schützen.

Neben dem Röstreaktionsverfahren ist das Röstreduktionsverfahren gebräuchlich. Dabei wird Bleisulfid vollständig abgeröstet (Röstarbeit). Das erhaltene Bleioxid wird mit Koks oder Kohlenmonoxid zu Blei reduziert (Reduktionsarbeit).

3. Wasserfreie Metallhalogenide

Es gibt mehrere Methoden zur Darstellung von wasserfreien Metallhalogeniden. In manchen Fällen gelingt die Wasserabspaltung aus wasserhaltigen Halogeniden durch Erwärmung auf dem Wasserbad, im Trockenschrank oder durch Erhitzen auf höhere Temperaturen.

In vielen Fällen wird dabei aber nicht nur Wasser abgespalten, sondern auch Halogenwasserstoff. Die entstehenden Metallhalogenide sind in diesen Fällen mit Metalloxiden bzw. Metallhydroxiden verunreinigt. Die Bildung derartiger basischer Metallhalogenide kann häufig verhindert werden, wenn man die Wasserabspaltung durch Erhitzen im HCl -Strom vornimmt.

Eine elegante Methode zur Entwässerung von Salz-Hydraten stellt die Umsetzung mit Thionylchlorid SOCl_2 dar. Bei der Reaktion des Wassers mit SOCl_2 entstehen nur die gasförmigen Produkte SO_2 und HCl ; die wasserfreien Metallsalze bleiben zurück.

Neben der Entwässerung von Metallhalogenid-Hydraten kann man wasserfreie Halogenide auch durch Reaktion der Metalle mit gasförmigen Halogenwasserstoffen (Beispiel AlCl_3) oder durch Umsetzung von Metallen mit Halogenen (Beispiel FeCl_3) darstellen.

Problemstellung:

Jeder Student stellt nach Anweisung des Assistenten eines der folgenden Präparate dar: CoAl_2O_4 , Pb, Sn, Si oder FeCl_3 . Wasserfreies FeCl_3 wird von je zwei Studenten gemeinsam synthetisiert.

Versuchsdurchführung:

CoAl_2O_4

Einem Gemenge von 3.7 g CoO und 5.1 g Al_2O_3 setzt man 13 g KCl zu und erhitzt im Porzellantiegel auf etwa 1100°C . Der Tiegel wird nach dem Erkalten in ein 600-ml-Becherglas mit etwa 300 ml Wasser gegeben. Man kocht bis sich die Schmelze aus dem Tiegel gelöst hat. Dann wird die überstehende schwarze Suspension vom blauen Spinell langsam abdekantiert. Der Spinell wird auf ähnliche Weise noch mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Filtration durch einen Glasfildertiegel und Nachwaschen wird bei 60°C im Trockenschrank getrocknet.

Eigenschaften: Schmp.: $1700-1800^\circ\text{C}$. Wird von Cl_2 , Mineralsäuren und Alkaliläugen nicht angegriffen. Zersetzt sich beim Schmelzen mit KHSO_4 und beim Erhitzen mit H_2SO_4 im Bombenrohr bei 200°C . Dichte: 4.37. Kristallstruktur: Spinell-Typ.

Pb

6 g Bleisulfid werden mit 11 g Bleioxid innig verrieben. Das Gemisch wird in einen kleinen Tontiegel gegeben, auf dessen Boden sich bereits als Flußmittel eine Schicht $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ befindet. Mit einer weiteren Schicht desselben Flußmittels bedeckt man das Reaktionsgemisch und erhitzt vor dem Gebläse zur dunklen Rotglut. Alternativ läßt sich ein Muffelofen bei 1000°C verwenden. Während der Reaktion wird die flüssige Masse mit weiterem Flußmittel versetzt. Um einen gut ausgebildeten Regulus zu erhalten, steigert man gegen Ende der Reaktion

die Temperatur bis zur hellen Rotglut und läßt erkalten.

Das flüssige Metall wird durch die Salzschnmelze vor Luftoxidation geschützt. Der Tiegel wird zerschlagen und der Schmelzkuchen mit heißem Wasser gründlich ausgelaugt.

Eigenschaften: Weiches glänzendes Metall, das an der Luft bleifarben anläuft. Wird von HCl und H_2SO_4 nur wenig angegriffen (Schutzschicht von schwerlöslichem PbCl_2 bzw. PbSO_4 und Überspannung von H_2). Schmp.: 327.4°C ; Sdp.: 1750°C ; Dichte: 11.344.

Sn

7 g Zinnstein SnO_2 und 7 g Kaliumcyanid werden innig miteinander verrieben (Abzug!). Das Gemisch wird in einem Porzellantiegel unter einem Abzug im Muffelofen zuerst langsam erwärmt und dann 30 Minuten lang bei 800°C geglüht. Danach läßt man das Metall unter der Salzschnmelze erkalten, zerschlägt den Tiegel und löst mit Wasser am Regulus haftende Schlackenreste ab.

Vorsicht! KCN ist sehr giftig und wird nicht nur durch kleine Verletzungen, sondern auch durch die gesunde Haut resorbiert. Mit Säuren bildet sich äußerst giftige, flüchtige Blausäure. Cyanidhaltige Lösungen werden in einem separaten Sondermüllbehälter gesammelt.

Eigenschaften: Silberglänzendes, duktiles Metall. Schmp.: 232°C , Sdp.: 2337°C . Dichte (β -Zinn): 7.28. Gewöhnliches, tetragonales β -Zinn geht bei Abkühlung unter 13.2°C , besonders in Gegenwart geeigneter Katalysatoren wie $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$, in graues, kubisches α -Zinn über ("Zinnpest"). β -Sn wird kurz unterhalb seines Schmelzpunkts so spröde, daß es zu Pulver gestoßen werden kann. Eine besondere Modifikation (" γ -Sn") liegt jedoch nicht vor.

Si

90 g Sand, 100 g Aluminium-Gries und 120 g Schwefelblume werden in gut getrocknetem Zustand gemischt und in einen Schamottetiegel gebracht.

Das Zündgemisch wird zur Verfügung gestellt. Es besteht aus 5 g Bariumperoxid und 7 g Magnesiumpulver, das durch Schütteln in einer Pulverflasche vermischt wurde. Auf das Reaktionsgut wird in dünner Schicht das Zündgemisch aufgebracht. In der Mitte legt man eine kraterförmige Vertiefung an, füllt sie mit der Zündmischung und steckt ein Magnesiumband hinein. Nach Entzünden des Bandes (Schutzbrille!) ziehe man sich sofort zurück und halte einen sicheren Abstand ein!

Nach Erkalten wird die Schmelze aus dem Tiegel herausgeschlagen, zerkleinert und mit H_2O zersetzt (Abzug! H_2S -Entwicklung). Nach Abschlämmen liest man aus dem Rückstand die Regulusteilchen heraus. Man befreit sie mechanisch weitgehend von Schlackenresten und behandelt sie dann so lange mit konz. HCl , bis eine schwarze, glänzende Kristallmasse zurückgeblieben ist. Konz. HCl mehrfach erneuern und aufkochen! Dann saugt man ab, wäscht und trocknet.

Eigenschaften: Sprödes, in poliertem Zustand stark spiegelndes Material von bläulichem Glanz. In Säuren, auch in HF , unlöslich. In Laugen unter H_2 -Entwicklung löslich. Schmp.: $1423^{\circ}C$. Sdp.: $2630^{\circ}C$. Dichte: 2.4. Kristalle in Blättchen oder Oktaedern. Diamantstruktur.

FeCl_3

Das Reaktionsrohr aus schwer schmelzbarem Glas wird an seinen Enden waagrecht eingespannt. In dieses Reaktionsrohr schiebt man ein Porzellanschiffchen mit 3 g Eisendraht etwa 20 cm weit hinein. Ein T-Stück wird mit Hilfe von PVC-Schläuchen mit einer Chlor- und einer Stickstoffbombe verbunden. Vom dritten Ansatz des T-Stücks wird ein PVC-Schlauch an eine mit konz. H_2SO_4 beschickte Waschflasche *) und von dort an eine Olive geführt, mit der die Eingangsöffnung des Reaktionsrohres verschlossen wird. Die mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche dient sowohl als Blasenähler für die Dosierung als auch zur Trocknung von Stickstoff und Chlor.

Durch die andere Öffnung des Glasrohres wird ein lockerer Bausch Glaswolle bis an das Schiffchen geschoben. Dann wird an das Ende des Reaktionsrohres ein Schliffkreuz angeschlossen, das nach unten eine vorher gewogene Schliffampulle trägt. Der nach oben weisende Schliff wird mit einem Schliffstopfen abgeschlossen. Eine Abgasleitung führt von einer Olive im waagrechten Ansatz über eine mit wenig konz. H_2SO_4 beschickte Waschflasche *) direkt in den Abzug. In die Olive nach dem Schliffkreuz wird ein lockerer Bausch Glaswolle eingeführt.

Zunächst wird die gesamte Apparatur eine halbe Stunde lang mit trockenem Stickstoff durchspült und dabei auf 200°C erwärmt. Dann wird der Stickstoffstrom abgestellt und gleichzeitig trockenes Chlor eingeleitet. Man erwärmt die Stelle des Reaktionsrohres, an der das Porzellanschiffchen liegt, auf etwa 350°C (Bunsenbrenner mit kleiner Flamme). Sobald die Reaktion unter Aufglühen einsetzt, wird nicht mehr erwärmt; das Eisen verbrennt ohne weitere Wärmezufuhr im Chlorstrom. Dabei sublimiert FeCl_3 in feinen, rotbraunen Kristallflittern, die in größerer Schicht fast schwarz erscheinen, durch die Glas-

*) Diese Waschflaschen sind aus Sicherheitsgründen noch mit einer zweiten, leeren Waschflasche zu koppeln.

wolle in Richtung des Gasstroms an die kälteren Teile der Apparatur. Der Chlorstrom wird so eingestellt, daß Chlor immer in kleinem Überschuß vorhanden ist (erkennbar am Entweichen von Cl_2 durch die hintere Waschflasche). Wenn alles Eisen verbraucht ist, wird das FeCl_3 im Chlorstrom mit fächeln-der Flamme bis etwa 5 cm an den Schliff sublimiert. Anschließend stellt man den Chlorstrom ab und läßt die Substanz im langsamen Stickstoffstrom erkalten. Dann wird im langsamen Stickstoffstrom die Olive aus dem waagrechten Schliffansatz entfernt, das Sublimat mit einem Spatel zur Ampulle befördert und falls nötig mit einem anderen durch den vertikalen Schliff eingeführten Spatel in die Ampulle eingefüllt. Anschließend kann die Ampulle an der Verengung abgeschmolzen werden.

Eigenschaften: Metallisch glänzende, rotbraune, zum Teil grünlich schimmernde Blättchen; sehr hygroskopisch. Schmp. in Chloratmosphäre 308 °C; sublimierbar.

Protokollführung:

Formel und Name des Präparats;

Reaktionsgleichung;

eingesetzte Molmengen;

kurze Beschreibung der Versuchsdurchführung in wenigen Sätzen;

Ausbeute in g und % der Theorie, bezogen auf die Unterschlußkomponente;

wichtige Eigenschaften.

Schutzbrille tragen!



XXX. Rückgabe des Arbeitsplatzes

An dem für die Platzabgabe vorgesehenen Praktikumsnachmittag stellen Sie anhand der Liste in Ihrem Platz fest, welche Gegenstände fehlen bzw. unbrauchbar geworden sind. Es werden nur saubere Gegenstände angenommen! Ihr Assistent überprüft mit Hilfe des Praktikumpersonals Ihre Angaben und vermerkt durch einen gesonderten Testateintrag, daß Sie ihren Platz, der anschließend verplombt wird, zurückgegeben haben. Fehlende bzw. zerbrochene Gegenstände müssen Sie, wie in "Organisation des Praktikums" beschrieben, ersetzen.

Univ.-Bibliothek Regensburg
